

# **Neue Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie – Synthese und Anwendungsmöglichkeiten**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin

**Nicole Schmidt**

geboren am 21.12.1970 in Koblenz

Marburg/Lahn 2004

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 25.10.2004  
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Andreas Seubert

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Tag der mündlichen Prüfung: 19.11.2004

*Im Gedenken an meinen Vater.*

*Algún día en cualquier parte,  
en cualquier lugar indefectiblemente  
te encontrarás a ti mismo, y ésa, sólo ésa  
puede ser la más feliz o más amarga  
de tus horas.*

Pablo Neruda

## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert danke ich für die Überlassung des Themas, sein stetiges Interesse am Gelingen der vorliegenden Arbeit und seine wissenschaftliche Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Ensinger danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Dem gesamten Arbeitskreis Seubert sowohl in Kassel, aber besonders in Marburg danke ich für die gute Zusammenarbeit, die stetige Diskussionsbereitschaft, die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Rainer Fübler für die Synthese der ersten Polymere. Ein herzlicher Dank geht an Frau Dipl.-Chem. Sandra Schütze für die Synthese der Polymere, die maßgeblich zum guten Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben und für ihre Erklärungen zur Polymerchemie.

Ferner bedanke ich mich bei Frau Dipl.-Chem. Nicola Springer für Ihr Mitwirken im Rahmen eines Vertiefungspraktikums. Ein weiteres Dankeschön geht an Frau Dr. Magda Biesaga, die während Ihres Aufenthaltes in Marburg zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Für die finanzielle und materielle Unterstützung möchte ich mich einerseits bei der Metrohm AG Herisau (Schweiz) und andererseits der BASF AG Ludwigshafen, besonders bei Frau Dr. Carla Seidel, bedanken.

Ein Dankeschön auch an Herrn Michael Hellwig vom Wissenschaftlichen Zentrum für Materialforschung der Philipps-Universität für die REM-Aufnahmen der Polymere.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung und ihre Geduld. Besonders Thomas für sein Verständnis und seine Motivation.

# Kurzzusammenfassung

Nicole Schmidt

**Stichworte:** Anionenchromatographie, stationäre Phasen, Spurenanalyse in konzentrierter Salpetersäure

Die Fragestellungen in der Ionenchromatographie werden immer spezieller. Dabei ist es schwierig, aus dem kommerziell erhältlichen Programm die passende Trennsäule samt Eluenten zu finden. Deshalb wurden sich im Grundpolymer, im Spacer und im Amin unterscheidende Anionenaustauscher getestet und miteinander verglichen. Daraus ergibt sich ein umfangreiches Wissen über das Verhalten dieser verschiedenen Arten von Trennsäulen und ein einzigartiger Pool an Anionenaustauschern, aus denen je nach Art des Trennproblems die passende Säule samt angepaßten Eluenten ausgesucht werden kann. Ausgenutzt wurde dies zur Bestimmung anionischer Verunreinigungen in hochreiner, konzentrierter Salpetersäure, wie sie in der Halbleitertechnik benutzt wird. Dazu wurden zwei IC-Systeme über eine externes 6-Port-Ventil und eine Konzentratorsäule miteinander gekoppelt. Im ersten Teil zeigten die Analytanionen Chlorid, Sulfat und Phosphat mit einem speziellen, hochkapazitiven Anionenaustauschers in Kombination mit einem hochkonzentrierten Natronlauge-Eluenten sehr viel kürzere Retentionszeiten als die Matrix Nitrat und konnten so von dieser getrennt werden. Im zweiten Schritt wurden sie dann mit Hilfe eines kommerziellen Anionenaustauschers quantifiziert.

## Abstract

Nicole Schmidt

**Keywords:** anion chromatography, stationary phases, trace determination in concentrated nitric acid.

Nowadays there is a great demand for special uses in ion chromatography and it is difficult to find a well suiting analytical column and eluent in commercial offers. Because of this, anion exchangers with different polymer bodies, spacers and functional groups were prepared and characterized. This leads to an extensive knowledge of the behaviour of various separation columns in combination with different eluents and by that to a unique pool of anion exchangers of whom it is possible to choose a column/eluent combination which fits for special analytical problems. Application for this was the trace determination of anionic impurities in high concentrated nitric acid, which is used for the manufacturing of microchips. Therefore two IC-systems were coupled via an external 6-port-valve and a concentrator column. In the first section retention times of analyte anions chloride, sulphate and phosphate are much shorter than for nitrate because of the high capacity anion exchanger in combination with a concentrated hydroxide eluent. The second system quantifies the analytes using a commercial high performance anion exchanger.

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Chromatographie</b>	<b>6</b>
2.1	Definition des Begriffes Chromatographie	6
2.2	Allgemeine Grundlagen der Chromatographie	6
2.3	Theorien des chromatographischen Prozesses	9
2.4	Ionenchromatographie	11
2.4.1	Der Ionenaustausch-Prozeß	11
2.4.2	Aufbau eines Ionenchromatographen und Detektionstechniken	13
2.4.3	Stationäre Phasen	15
2.4.4	Direkte Leitfähigkeitsdetektion	17
2.4.5	Leitfähigkeitsdetektion nach Suppression	17
<b>3</b>	<b>Stationäre Phasen auf Polymerbasis</b>	<b>20</b>
3.1	Allgemeines	20
3.2	Verschiedene Polymerisationsverfahren	25
3.2.1	Verschiedene Polymerisationsverfahren	25
3.2.2	Ugelstad-Verfahren	27
3.2.3	Porosität der Polymersphären	28
3.3	Funktionalisierungen der Polymerpartikel zu Anionenaustauschern	29
3.3.1	Friedel-Crafts-Alkylierung mit Alkan	30
3.3.2	Friedel-Crafts-Alkylierung mit Alken	31
3.3.3	Friedel-Crafts-Acylierung	32
3.3.4	Chloromethylierung	33
3.3.5	Weitere mögliche Funktionalisierungen zur Herstellung von Anionenaustauschern	34
3.4	Aminierung als zweiter Schritt auf dem Weg zum Anionenaustauscher	38
<b>4</b>	<b>Charakterisierung der verwendeten Polymere</b>	<b>40</b>
4.1	Im Arbeitskreis hergestellte Polymere	40
4.1.1	PS/DVB-Copolymere	41
4.1.2	PS/DVB/Methacrylat-Copolymere	45
4.2	Kommerzielle Polymere	47
4.2.1	Kommerzielle PS/DVB-Copolymere, die funktionalisiert und/oder selbst gepackt wurden	47
4.2.2	Kommerzielle Anionenaustauscher-Säulen	48
<b>5</b>	<b>Vergleich verschiedener Funktionalisierungs-Methoden</b>	<b>51</b>
5.1	Charakterisierung verschiedener TEA-Säulen mit einem Carbonat-/Hydrogencarbonat-Eluenten	53
5.2	Messungen verschiedener DEMA-Säulen mit einem Natronlauge-Eluenten	64



5.3	Messungen verschiedener Säulen mit einem Carbonat-Eluenten und Bestimmung des Einflusses eines Zusatzes von Perchlorsäure als Modifier_____	70
5.3.1	Chloromethylierung_____	72
5.3.2	Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid_____	79
5.3.3	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen_____	83
5.3.4	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten_____	88
5.3.5	Versuch der Erklärung der Beeinflussung der einzelnen Anionen_____	93
<b>6</b>	<b><i>Möglichkeiten zur Funktionalisierung unterschiedlicher Copolymere</i></b> _____	<b>103</b>
6.1	Funktionalisierung verschiedener PS/DVB/EGDMA-Copolymere_____	105
6.1.1	PS/DVB/EGDMA-Copolymere nach alter Rezeptur polymerisiert_____	105
6.1.2	Funktionalisierung von PS/DVB/EGDMA-Copolymeren nach neuer Rezeptur mit zusätzlicher organischer Phase_____	108
6.2	Funktionalisierung des PS/DVB/GMA-Copolymers und Vergleich mit anderen Polymeren_____	111
6.3	Möglichkeiten der Funktionalisierung und Vergleich verschiedener PS/DVB-Copolymere_____	112
6.3.1	Verschiedene von Schütze hergestellte PS/DVB-Copolymere nach neuer Vorschrift_____	112
6.3.2	Verschieden von Füller hergestellte PS/DVB-Copolymere nach alter und neuer Vorschrift_____	117
6.3.3	Neue Synthesewege mit PS/DVB-Copolymeren nach neuer Vorschrift____	121
<b>7</b>	<b><i>Spurenanalyse in hochreiner konzentrierter Salpetersäure</i></b> _____	<b>124</b>
7.1	Vorstellung des analytischen Problems_____	124
7.2	Lösungsansatz_____	126
7.2.1	Aufbau der verwendeten IC_____	128
7.2.2	Trennmaterialien_____	132
7.3	Vergleich verschiedener Säulenmaterialien für den „separation-step“_____	137
7.3.1	Erste Versuche mit PS/DVB/EGDMA-Copolymer nach alter Rezeptur: F140699 und mögliche Alternativen_____	137
7.3.2	Erste Säule mit reinem PS/DVB-Grundgerüst: F050901 (Friedel-Crafts Alkylierung mit 5-Brom-1-penten)_____	154
7.3.3	Verschiedene Anionenaustauscher als Trennsäule 1_____	158
7.3.4	Einsatz eines PS/DVB/EGDMA-Copolymers nach neuer Rezeptur_____	161
7.3.5	Ausführliche Tests mit PS/DVB-Copolymer nach neuer Rezeptur_____	163
7.4	Vergleich verschiedener Anreicherungsäulen_____	167
7.5	Ausgereiftes System_____	170
7.5.1	Verwendete Säulen_____	171
7.5.2	Durchführung einer Analyse_____	171
7.5.3	Nachweisgrenzen_____	172
7.5.4	Untersuchung von verschieden reinen Salpetersäure-Proben_____	173
7.6	Zusammenfassung und Ausblick_____	175

<b>8</b>	<b><i>Zusammenfassung und Ausblick</i></b>	<b>177</b>
----------	--	------------

<b>9</b>	<b><i>Anhang</i></b>	<b>181</b>
----------	----------------------	------------

9.1	Chemikalienliste	181
9.1.1	Funktionalisierungen	181
9.1.2	Aminierungen	181
9.1.3	Standards	182
9.1.4	Kapazitätsbestimmung	182
9.1.5	Eluenten	182
9.1.6	Regeneranten	182
9.1.7	Sedimentation	183
9.2	Geräteliste	183
9.2.1	Modulare IC	183
9.2.2	Compact IC	183
9.2.3	Kapazitätsbestimmung	183
9.2.4	Waage	184
9.2.5	Pipetten	184
9.2.6	Wasseraufbereitung	184
9.2.7	Thermostat	184
9.2.8	Chloromethylierung automatisiert	184
9.2.9	Säulen-Packen	184
9.3	Vorschriften für Funktionalisierungen	185
9.3.1	Chloromethylierung	186
9.3.2	Friedel-Crafts-Alkylierung mit Alkan (chloridfrei)	186
9.3.3	Friedel-Crafts-Alkylierung mit Alken (chloridfrei)	186
9.3.4	Friedel-Crafts-Acylierung (chloridfrei)	187
9.3.5	Aminierung	187
9.3.6	Tosylierung	188
9.3.7	4-Stufen-Reaktion	188
9.3.8	Aminierung mit Ammoniak	189
9.3.9	Automatische Chloromethylierung	189
9.4	Vorschriften für die weitere Verarbeitung des Polymers	193
9.4.1	Sedimentation	193
9.4.2	Packen der Säulen	193
9.4.3	Kapazitätsbestimmung	194
9.4.4	Ansetzen der Standards für IC-Messungen	194
9.5	Einstellungen Modulare IC	195
9.5.1	System 1 (Schnittsystem)	195
9.5.2	System 2	197

<b>10</b>	<b><i>Literatur</i></b>	<b>200</b>
-----------	-------------------------	------------

## Abkürzungen

<b>AAS</b>	Atomabsorptionsspektroskopie
<b>AES</b>	Atomemissionsspektroskopie
<b>CMME</b>	Chloromethylmethylether
<b>CSS</b>	Chlorsulfonsäure
<b>DBE</b>	1,2-Dibromethan
<b>DCE</b>	1,2-Dichlorethan
<b>DCM</b>	Dichlormethan
<b>DCP</b>	1,2-Dichlorpropan
<b>DEMA</b>	Diethanolmethylamin
<b>DMEA</b>	Dimethylethanolamin
<b>DMM</b>	Dimethoxymethan
<b>DVB</b>	Divinylbenzol
<b>EDMA</b>	Ethyldimethylamin
<b>EGDMA</b>	Ethylenglycoldimethacrylat
<b>EVB</b>	Ethylvinylbenzol
<b>g</b>	Gramm
<b>HETP</b>	Height Equivalent to a Theoretical Plate
<b>HPLC</b>	High Performance Liquid Chromatography
<b>IC</b>	Ionenchromatographie
<b>ICE</b>	Ion Chromatography Exclusion
<b>ICP</b>	Ionengekoppeltes Plasma
<b>ID</b>	Innendurchmesser
<b>IEX</b>	Ion exchange chromatography
<b>ISO</b>	International Standard Organisation
<b>l</b>	Liter
<b>meq</b>	Milliäquivalente
<b>min</b>	Minute
<b>ml</b>	Milliliter
<b>mm</b>	Millimeter
<b>mMol</b>	Millimol
<b>MS</b>	Massenspektroskopie
<b>mV</b>	Millivolt

<b>μeq</b>	Mikroäquivalente
<b>μl</b>	Mikroliter
<b>μm</b>	Mikrometer
<b>μMol</b>	Mikromol
<b>nm</b>	Nanometer
<b>p.A.</b>	pro Analysii (zur Analyse)
<b>PEEK</b>	Polyetheretherketon
<b>ppb</b>	Parts per Billion
<b>ppm</b>	Parts per Million
<b>PS</b>	Polystyrol
<b>PS/DVB</b>	Polystyrol/Divinylbenzol
<b>PS/DVB/EGDMA</b>	Polystyrol/Divinylbenzol/Ethylenglykoldimethacrylat
<b>PS/DVB/GMA</b>	Polystyrol/Divinylbenzol/Glycidylmethacrylat
<b>PS/DVB/MA</b>	Polystyrol/Divinylbenzol/Methacrylat
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>RT</b>	Raumtemperatur (ca. 20°C)
<b>sec</b>	Sekunde
<b>SEC</b>	Size Exclusion Chromatography (Größenausschlußchromatographie)
<b>SEMI</b>	Semiconductor Equipment & Materials International
<b>TEA</b>	Triethanolamin
<b>TFMS</b>	Trifluormethansulfonsäure
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>TP/m</b>	Theoretical Plates per meter (Zahl der theoretischen Böden pro Meter)
<b>UV/VIS</b>	im ultravioletten bzw. sichtbaren Bereichs des Lichts

# 1 Einleitung

Beschäftigt man sich mit Ionenchromatographie, fragt man sich, wo diese analytische Methode heute steht. Bezüglich der stationären Phasen ist die Frage nach dem aktuellen „state-of-the-art“ und dem Einfluß des Designs der stationären Phase auf die Trennung interessant.

In der Ionenchromatographie werden einerseits Anionen und andererseits Kationen analysiert. Dabei liegt der Haupteinsatz dieser analytischen Methode in der Bestimmung anorganischer Anionen. Der Vorteil ist hier die Bestimmung vieler Anionen nebeneinander mit niedriger Bestimmungsgrenze [Lucy, 1998], was sonst mit keiner anderen analytischen Methode in diesem Umfang möglich ist. In der Kationenanalytik ist die Zahl konkurrenzfähiger Analysenmethoden, die vergleichbare Resultate liefern größer. Hierzu zählen AAS oder ICP-AES bzw. ICP-MS. Der Vorteil liegt hier in der Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle, die in dieser Art mit ICP nicht möglich ist. Auch in der Speziesanalytik ist die Ionenchromatographie oft die Methode der Wahl, wobei hier häufig eine Kopplung mit ICP-AES bzw. ICP-MS gewählt wird.

Lucy [Lucy, 1996] ordnet die Ionenchromatographie in die sechste Stufe der „sieben Zeitalter einer analytischen Methode“, die eine analytische Methode von der ersten Vorstellung bis hin zu ihrer Ablösung durch eine neue Methode charakterisieren, wie sie von Laitinen [Laitinen, 1973] benannt werden, ein. Diese sechste Stufe beinhaltet gut etablierte Methoden, die für neue und alte Analysenprobleme herangezogen werden. Die Anwendungsmöglichkeiten werden meist nicht in wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht, sondern beschreiben analytische Methoden, die in der Routineanalytik eingesetzt werden. Bestimmte Anwendungsmöglichkeiten werden auch in standardisierte Analysenvorschriften übernommen (z.B. ISO-Methoden) [Jackson, 2001]. Diese Einordnung erscheint für die Ionenchromatographie sehr passend. Hauptsächlich wird sie in der Bestimmung anorganischer Anionen in wäßrigen Proben eingesetzt. Aber auch für spezielle Anwendungen wie Speziesanalytik oder Analysen in komplexen Matrices wird die Ionenchromatographie eingesetzt. Betrachtet man diese speziellen Anwendungsmöglichkeiten, so kann die Ionenchromatographie aber auch in die fünfte Stufe der oben erwähnten Zeitalter einer analytischen Methode eingeordnet werden, da sie Gegenstand der Forschung sind und die Ergebnisse in der Fachliteratur publiziert werden. Aber auch eine Zuordnung in die siebte

Stufe ist möglich, wenn man bedenkt, daß die Ionenchromatographie eine etablierte und weit verbreitete Analysenmethode ist und es neue Methoden gibt, die schneller, ökonomischer, sensitiver sind und mit größerer Selektivität arbeiten. Als mögliche Nachfolge der Ionenchromatographie könnte man die Kapillar-Elektrophorese sehen. Diese vor gut 10 Jahren eingeführte Methode wird aber immer noch in Sensitivität und Robustheit von der IC geschlagen [Sarzanini, 2002], sodaß eine Einordnung in die sechste Stufe eher der Realität entspricht.

Betrachtet man die eingesetzten stationären Phasen in der Anionenchromatographie, so unterscheidet man sie einerseits in anorganische Materialien und Phasen auf Polymergrundlage, die wiederum in oberflächenfunktionalisierte und agglomerierte Austauscher unterteilt werden können. Die Austauschkapazität, d.h. die Zahl der funktionellen Gruppen pro Säule bzw. pro Gramm Anionenaustauscher liegt für die kommerziell erhältlichen Säulen meist relativ niedrig mit Werten  $< 100 \mu\text{Mol/Säule}$  (bzw.  $\mu\text{eq}$ ). Nur in der Kationenchromatographie sind stationäre Phasen mit hoher Kapazität (ca. 1 meq) verbreitet. In der Anionenanalytik sind so hohe Kapazitätswerte nicht erwünscht, da dann die Retentionszeiten zu lang werden bzw. Eluenten hoher Konzentration zur Analyse nötig sind, die sich als problematisch in der Suppression erweisen.

Die oben erwähnte Austauschkapazität wird dabei von verschiedenen Faktoren wie der Zusammensetzung der stationären Phase (welches Polymer, wie funktionalisiert) und der Struktur der funktionellen Gruppe (welches Amin) bestimmt [Jackson und Pohl, 1997 und Pohl, Stillian und Jackson, 1997].

Dabei wird in der Ionenchromatographie im Gegensatz zur klassischen HPLC, bei der die Selektivität durch die mobile Phase beeinflusst wird, hier die Selektivität durch Änderung der stationären Phase erreicht. Dies macht das Design neuer stationärer Phasen für die Anwendung in der Ionenchromatographie zu einem wichtigen Werkzeug.

In der vorliegenden Arbeit sollen durch Variation der Funktionalisierung und durch Wahl unterschiedlicher Amine oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher auf Polymergrundlage hergestellt und in der Anionenanalytik getestet werden. Zum Einsatz kommen reine PS/DVB-Copolymere und verschiedene PS/DVB/Methacrylat-Copolymere. Die Funktionalisierung erfolgt einerseits mittels Chloromethylierung und andererseits mittels

unterschiedlicher Friedel-Crafts-Reaktionen. Als funktionelle Gruppe werden Amine unterschiedlicher Polarität eingesetzt. Es werden also alle drei Möglichkeiten der Beeinflussung der Selektivität in der vorliegenden Arbeit ausgeschöpft.

Schon in früheren Arbeiten [Nowak, 1999 und Köhler, 1998] wurden verschiedene Arten der Funktionalisierung und unterschiedlich polare Amine untersucht. Hier kam man zu dem Ergebnis, dass die Chloromethylierung noch immer zu den höchsten Werten in der Kapazität führt. Die Werte der durchgeführten Friedel-Crafts-Reaktionen lagen deutlich unter diesen Ergebnissen. Jedoch stellt die Chloromethylierung noch immer eine eher „unangenehme“ Reaktion dar. Zwar konnte die Verwendung der früher gebräuchlichen kanzerogenen Chemikalien durch die Variante nach Hauptmann und Schwachula [Hauptmann und Schwachula, 1968] abgestellt werden, doch ist sie noch immer relativ aufwendig und aggressiv. Auch mit einer von Nowak vorgeschlagenen Automatisierung der Reaktion [Nowak, 1999] sind die Probleme schwer in den Griff zu bekommen, vor allem, da die aggressiven Chemikalien die eingesetzten Geräte sehr stark angreifen.

Wesentlich einfacher in der Handhabung sind daher die Friedel-Crafts-Reaktionen. Nicht nur die eingesetzten Chemikalien sind im Handling einfacher. Durch diesen Reaktionstyp kann man auf einfache Weise den Abstand der funktionellen Gruppe vom aromatischen Grundgerüst des Polymers variieren. Untersuchungen zu diesem Thema finden sich in der Dissertation von Nowak [Nowak, 1999]. Ein sehr großer Vorteil kommt bei der gewünschten Anwendung der fertigen Anionenaustauscher hinzu: hier ist es wichtig, chloridfreies Material zu benutzen, da es sonst zu unnötig hohen Blindwerten kommt. Diese chloridfreie Herstellung der Anionenaustauscher ist mit den Friedel-Crafts-Reaktionen kein Problem. Man kann alle Reagenzien durch bromierte Chemikalien ersetzen, ohne auf deutlich höhere Kosten oder andere Probleme zu stoßen. So ist diese Reaktionsgattung, vor allem die Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Bromalken trotz der hohen Kosten der Ausgangssubstanz für die gewünschte Anwendung die Funktionalisierung der Wahl.

Weiterhin wurden mehrstufige Reaktionen zur Einführung der funktionellen Gruppe durchgeführt. Dies führt zu Anionenaustauschern bei denen die funktionelle Gruppe relativ weit vom aromatischen Grundgerüst entfernt ist. Aus diesem Grund sollte die chromatographische Effizienz dieser Materialien deutlich besser als z.B. beim

chloromethylierten Austauscher sein, da die Wechselwirkungen mit dem Grundgerüst viel geringer sein sollten.

Durch die Optimierung der PS/DVB-Herstellung von Füller [Füller, 2001] wurde es möglich, PS/DVB-Sphären mit reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen. Dies ist besonders bezüglich der Porengröße und -struktur wichtig. Mit der Optimierung der Lösungsmittelzusammensetzung und des Monomeranteils für die Polymerisation konnte die optimale Rezeptur für die Polymerisation bestimmt werden. Dies führt zu einer strukturierten Oberfläche mit einem Gesamtporenvolumen von ca. 1,4 ml/g. Der mittlere Porendurchmesser liegt bei ca. 5 nm und damit sind die Partikel mesoporös. Auf diese Art ist es nun möglich, auch die Funktionalisierungen mit reproduzierbaren Ergebnissen durchzuführen, was besonders für die Anwendungsmöglichkeiten sehr wichtig ist. Dies wird bei verschiedenen Vergleichen deutlich werden.

Die hergestellten Anionenaustauscher werden durch ihre Austauschkapazität charakterisiert und als stationäre Phasen in der Anionenanalytik in ausführlichen Meßreihen getestet. Dabei zeigen sich Unterschiede in der Selektivität wie in Kapitel 6, wo Copolymere unterschiedlich funktionalisiert und mit verschiedenen polaren funktionellen Gruppen betrachtet werden.

In einer umfangreichen Meßreihe wurden die verschieden funktionalisierten und mit den unterschiedlichen Aminen quaternisierten Polymere auf PS/DVB-Grundlage mit dem gleichen Eluenten (15 mMol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) betrieben. Danach wurde dem Eluenten 0,1 mMol  $\text{HClO}_4$  zugesetzt und erneut alle Säulen untersucht. Bei diesen Messungen wurden jeweils Chromatogramme der Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat aufgezeichnet. Im Vergleich mit und ohne Perchlorsäure werden die Einflüsse dieses Modifiers in Kapitel 5 beschrieben.

Bisher wurden nur Testreihen mit Standardlösungen betrachtet. Doch auch eine Anwendungsmöglichkeit der hergestellten Anionenaustauscher auf ein bestehendes Analysenproblem wurde untersucht. Dabei sollen Spuren von Chlorid, Sulfat und Phosphat in konzentrierter, hochreiner Salpetersäure bestimmt werden. Die Bestimmung wird gemäß den Richtlinien des SEMI-Standards C8.6-95 durchgeführt werden. Dieser Standard für in der Halbleiterindustrie eingesetzte Salpetersäure sieht maximale Konzentrationen von jeweils 50 ppb an Chlorid, Sulfat und Phosphat vor.



Die Lösung dieses analytischen Problems besteht in der Kopplung zweier herkömmlicher IC-Systeme mittels eines zusätzlichen Schaltventils. Dabei wird im ersten System eine Abtrennung der Analytanionen von der Nitratmatrix vorgenommen (preseparation-step). Die Analyten werden mittels des zusätzlichen Ventils auf eine Anreicherungssäule im zweiten IC-System gespült, während die in der Elution nachfolgende Nitratmatrix in den Abfall geleitet wird. In einem zweiten chromatographischen Schritt erfolgt dann die Auftrennung und quantitative Bestimmung der Analytanionen Chlorid, Sulfat und Phosphat. Dabei werden an die verschiedenen verwendeten Trennsäulen unterschiedliche Ansprüche hinsichtlich Kapazität und Polarität der endständigen Ammoniumgruppen gestellt.

Die oben gezeigten Möglichkeiten der Variation der stationären Phase erlauben es, Anionenaustauscher mit unterschiedlichem Charakter herzustellen und damit über einen ganzen Pool zu verfügen, aus dem bei jedem neuen analytischen Problem die passende Lösung herausgesucht werden kann. Dies ist bei immer komplexer werdenden Matrices und immer neuen Fragestellungen, die mittels Ionenchromatographie gelöst werden sollen, von großer Bedeutung. Die vorliegende Arbeit soll daher auf diesem Gebiet einen kleinen Beitrag leisten.

## **2 Grundlagen der Chromatographie**

### ***2.1 Definition des Begriffes Chromatographie***

„Unter dem Begriff Chromatographie werden physikalische Methoden zusammengefasst, bei denen eine Stofftrennung durch Verteilung zwischen einer ruhenden (stationären) und einer sich bewegenden (mobilen) Phase erfolgt“ [Schwedt, 1992]. Es handelt sich also um zwei nicht miteinander mischbare Phasen, wobei sich die mobile Phase an der stationären Phase vorbeibewegt und dabei die Analyten transportiert. Daraus ergeben sich zwei prinzipielle Möglichkeiten der Wechselwirkung:

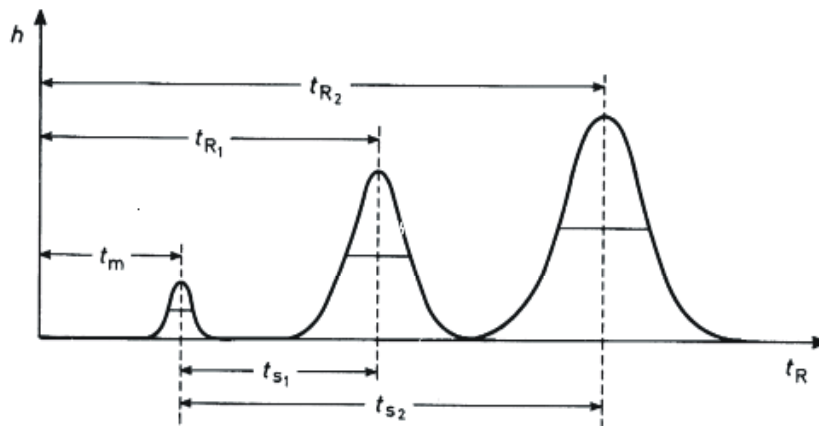
1. Adsorption (Wechselwirkung mit einer festen Oberfläche als stationärer Phase)
2. Verteilung (Wechselwirkung zweier nichtmischbarer Phasen).

In den meisten Fällen handelt es sich jedoch um eine Mischung aus beiden oben beschriebenen Arten der Wechselwirkung.

Eine Einteilung kann dabei einerseits nach dem Phasenaufbau der mobilen und stationären Phase erfolgen (z.B. flüssig-flüssig oder gasförmig-fest). Andererseits kann eine Einteilung nach der Art der Ausführung erfolgen (z.B. Säulenchromatographie oder Dünnschichtchromatographie).

### ***2.2 Allgemeine Grundlagen der Chromatographie***

Grundlage des chromatographischen Prozesses ist die unterschiedliche Verweildauer der Substanzen auf der Trennstrecke. Obwohl der Stofftransport mittels mobiler Phase für alle Substanzen gleich ist, sind doch die Wechselwirkungen mit der stationären Phase verschieden, so daß sich für die Substanzen unterschiedliche Retentionszeiten ( $t_R$ ) ergeben. Zur Bestimmung der Nettoretentionszeit ( $t_s$ ) wird die sogenannte Totzeit ( $t_m$ ), die Zeit für einen unverzögerten Transport in der mobilen Phase, subtrahiert (siehe Abbildung 2-1).

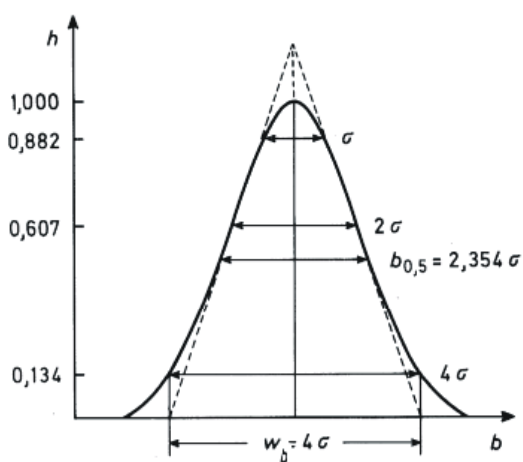


**Abbildung 2-1.**

Das Schema einer Elutionskurve zeigt die wichtigsten Parameter für die Bestimmung der Totzeit  $t_m$  sowie der Brutto- und Nettoretentionszeiten  $t_R$  bzw.  $t_S$  [Schwedt, 1986].

In diesem Zusammenhang spricht man von Elution, was bedeutet, daß so lange mobile Phase über die stationäre Phase geleitet wird, bis alle Komponenten letztere wieder verlassen haben. Die Aufzeichnung dieses Elutionsverlaufes, das typische Ergebnis eines chromatographischen Prozesses, wird als Chromatogramm bezeichnet und zeigt einzelne Banden (Peaks) in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Form der Peaks entspricht dabei idealerweise der Gauß-Verteilung. Abweichungen kommen durch Diffusion und einer Nichteinstellung des Gleichgewichts zwischen Analyt und stationärer Phase zustande. Am idealen Gauß-Peak kann man u.a. die Standardabweichung  $\sigma$ , die Halbwertsbreite  $b_{0,5}$  und die Basisbreite  $w_b$  ablesen. Dabei entspricht letztere der vierfachen Standardabweichung.



**Abbildung 2-2.**

Das Schema zeigt eine Gauß-Kurve mit den wichtigsten Parametern eines idealen Peaks wie Basisbreite  $w_b$  und Breite in halber Höhe des Peaks  $b_{0,5}$  [Schwedt, 1986].

Ein wichtiger Parameter in der Chromatographie ist auch der Retentionsfaktor  $k$ , der in der Literatur häufig auch als Kapazitätsfaktor  $k'$  bezeichnet wird. Er ist ein Maß dafür, wieviel länger sich der Analyt in der stationären als in der mobilen Phase aufhält und ist definiert durch den Quotienten aus Nettoretentionszeit ( $t_s$ ) und Totvolumen ( $t_m$ ).

$$k = \frac{t_s}{t_m} = \frac{t_R - t_m}{t_m} = \alpha \frac{V_s}{V_L} \quad (\text{Gleichung 2-1})$$

Dabei steht  $V_s$  für das Nettoretentionsvolumen und  $V_L$  für das Volumen der stationären Phase. Zusammen bildet der Quotient  $V_L/V_m$  das sogenannte Phasenvolumenverhältnis, dessen Bestimmung in der Chromatographie meist sehr schwierig ist, weshalb meist  $k$  statt dem Verteilungskoeffizienten  $\alpha$  angegeben wird.

Betrachtet man die relative Retention zweier benachbarter Peaks, so erhält man die Selektivität  $\alpha$ , den Quotienten aus den Retentionsfaktoren der beiden betrachteten Peaks.

$$\alpha = \frac{t_{s2}}{t_{s1}} = \frac{t_{R2} - t_m}{t_{R1} - t_m} = \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{Gleichung 2-2})$$

Wichtiger bei der Betrachtung zweier benachbarter Peaks ist die Auflösung  $R$ . In dieser Größe werden die Basisbreiten der beiden Banden miteinbezogen. Sie kann somit als quantitatives Maß für die Fähigkeit einer Trennsäule, zwei Substanzen voneinander zu trennen, angesehen werden.

$$R_s = \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{(w_{b1} + w_{b2})/2} = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{(w_{b1} + w_{b2})} \quad (\text{Gleichung 2-3})$$

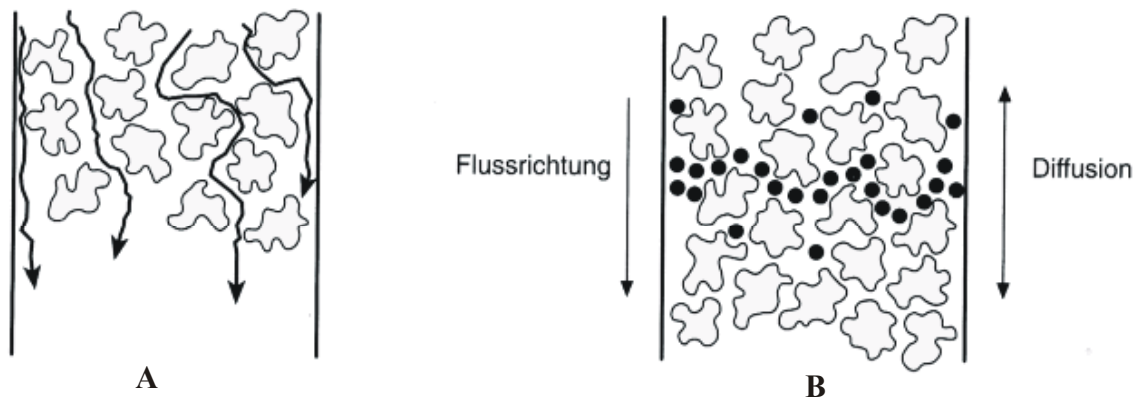
In der Gleichung kommen auch die Basisbreiten der beiden Peaks zum Einsatz ( $w_{b1}$  und  $w_{b2}$ ). Betrachtet man zwei nahe beieinander liegende, schmale Peaks, so kann man annehmen, daß  $w_{b1} \approx w_{b2}$  und sich der Nenner somit zu  $w_b$  vereinfacht. Damit wird Gleichung 2-3 in die folgende Gleichung umgewandelt:

$$R_s = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_b} \quad (\text{Gleichung 2-4})$$

## 2.3 Theorien des chromatographischen Trennprozesses

### Theorie der Böden

In der Theorie der Böden wird die Trennstrecke in viele einzelne theoretische „Trennstufen“ unterteilt, wobei auf jeder Trennstufe eine Adsorption und Desorption stattfindet, d.h. es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Phasen ein. Dies ist jedoch eine Idealvorstellung, da die mobile Phase immer bewegt wird. Ferner wird die Einstellung des Gleichgewichtes von verschiedenen Diffusionseffekten, wie Eddy-Diffusion oder Longitudinal-Diffusion gestört.



**Abbildung 2-3.**

*Störende Diffusions-Effekte: Eddy-Diffusion (A) zeigt die unterschiedlichen Wegstrecken, die die Substanzen zurücklegen können; Longitudinal-Diffusion (B) zeigt die zufällige Molekularbewegung der Analyten [Camman, 2001].*

Die Form der Banden ähnelt mit steigender Trennstufenzahl einer Gauß-Verteilung. Die Breite des Peaks wird durch die Strömungsgeschwindigkeit und physikalische Eigenschaften der mobilen Phase ebenso beeinflusst wie von der Art der stationären Phase. Ein charakteristischer Parameter eines chromatographischen Systems ist die Trennstufenhöhe  $H$  (HETP; height equivalent to a theoretical plate), die von der Länge der Säule (in m), der Retentionszeit und entweder der Bandenbreite in halber Höhe  $b_{0,5}$  oder der Basisbreite  $w_b$  abhängt:

$$H = HETP = \frac{1000L}{8 \ln 2} \left( \frac{b_{0,5}}{t_R} \right)^2 = \frac{1000L}{16} \left( \frac{w_b}{t_R} \right)^2 [mm] \quad (\text{Gleichung 2-5})$$

Multipliziert man die Trennstufenhöhe mit der Länge der Säule, so erhält man die Trennstufenzahl  $N$ , die auch eine Aussage über die Effizienz der Säule zulässt. Die Trennstufenzahl ist aus den chromatographischen Daten wie folgt zu errechnen:

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{w_b} \right)^2 = 8 \ln 2 \left( \frac{t_R}{b_{0,5}} \right)^2 \quad (\text{Gleichung 2-6})$$

### Dynamische Theorie

Die dynamische Theorie kann als eine erweiterte Theorie der Böden angesehen werden. Beschrieben wird sie durch die van-Deemter-Gleichung, die einen Zusammenhang zwischen der theoretischen Trennstufenhöhe und den dynamischen Erscheinungen herstellt:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \times u \quad (\text{Gleichung 2-7})$$

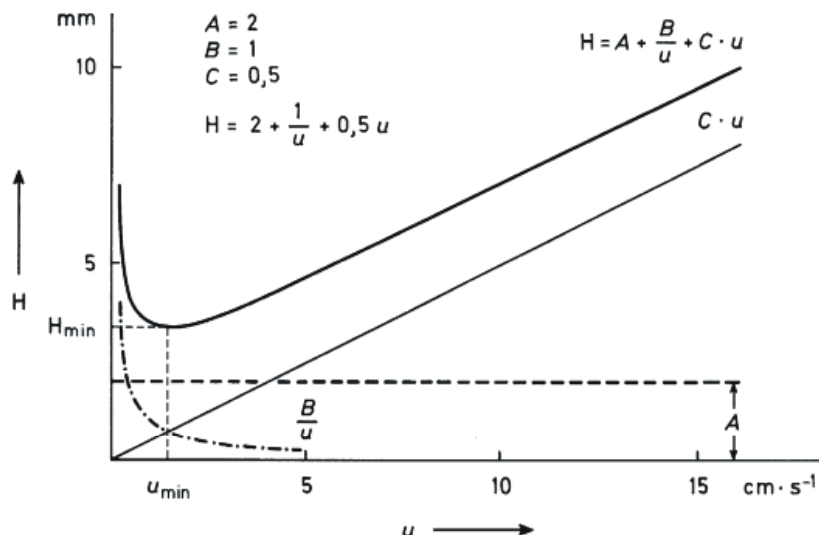
Der Term A dieser Gleichung berücksichtigt dabei die sogenannte Eddy-Diffusion, eine Streudiffusion, die nur in gepackten Säulen auftritt und durch die Art der Packung zustande kommt, da die Substanzen unterschiedlich lange Wegstrecken zurücklegen (siehe auch Abbildung 2-3).

Der Term B der van-Deemter-Gleichung drückt die Longitudinaldiffusion aus. Sie beruht auf der zufälligen Molekularbewegung des Analyten in der mobilen Phase (siehe auch Abbildung 2-3). In der Flüssigkeitschromatographie kann dieser Term größtenteils vernachlässigt werden, da die Diffusionskoeffizienten in der mobilen Phase meist sehr klein sind.

Term C, der sogenannte Massenübergangsterm, berücksichtigt die Verzögerung des Stoffaustausches zwischen mobiler und stationärer Phase. Aufgrund der Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase haben die Analyten meist nicht ausreichend Zeit, um überhaupt ein Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen auszubilden. Dadurch arbeitet eine chromatographische Säule immer unter Nichtgleichgewicht-Bedingungen.

Die lineare Strömungsgeschwindigkeit  $u$  ist der Quotient aus Säulenlänge und Totzeit ( $t_m$ ). Dadurch ist ihre Größe vom Querschnitt der Säule unabhängig und dem Druckabfall längs der Säule proportional.

Die einzelnen Terme, sowie ihre Kombination in der van-Deemter-Gleichung sind in der folgenden Abbildung 2-4 dargestellt. Am Minimum der kombinierten Kurve (Minimum der Trennstufenhöhe  $H$ ) bei optimaler linearer Strömungsgeschwindigkeit  $u$  erreicht die Effizienz der Trennung ihren maximalen Wert. Ziel beim chromatographischen Prozeß ist also die Strömungsgeschwindigkeit an das Minimum der van-Deemter-Gleichung anzupassen. In der Flüssigkeitschromatographie findet sich meist ein sehr schmales Minimum, was mit relativ geringen Lineargeschwindigkeiten einhergeht.



**Abbildung 2-4.**

Das Schema zeigt ein mathematisches Beispiel für die kombinierte van-Deemter-Gleichung und die Kurven der einzelnen Term-Teile, aus denen sich diese zusammensetzt [Schwedt, 1986].

## 2.4 Ionenchromatographie

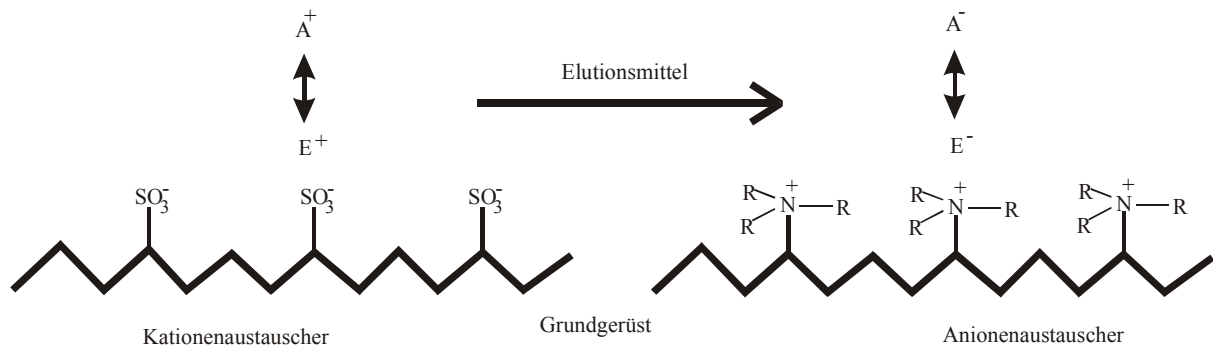
### 2.4.1 Der Ionenaustausch-Prozeß

Der Begriff Ionenchromatographie, im Folgenden kurz IC genannt, umfaßt im Prinzip drei verschiedene Methoden:

- Ionenpaarchromatographie
- Ionenausschlußchromatographie
- Ionenaustauschchromatographie

Dabei spielen die Ionenpaarchromatographie und die Ionenausschlußchromatographie eine eher untergeordnete Rolle. Das, was gemeinhin als Ionenchromatographie bezeichnet wird, ist im engeren Sinne die Ionenaustauschchromatographie (ion exchange chromatography; IEX). Sie soll im Weiteren näher betrachtet werden, da sie für die vorliegende Arbeit von Bedeutung ist.

„Der Ionenaustausch ist eine stöchiometrisch verlaufende Verteilung zwischen einer Lösung von Ionen und einem Feststoff, an den Ionen aufgrund elektrischer Kräfte gebunden werden können. Zwischen den beiden Phasen werden Ionen gleichsinniger Ladung reversibel ausgetauscht ... Ionenaustauschvorgänge führen zu einem Gleichgewichtszustand“ [Schwedt, 1986].



**Abbildung 2-5.**

Schema des Ionenaustausch-Prozesses links für Kationenaustauscher und rechts für Anionenaustauscher. Dabei steht „E“ für das Eluent-Ion und „A“ für das Analyt-Ion.

Historisch betrachtet trifft man schon sehr früh auf Phänomene, die als Ionenaustausch interpretiert werden können. Schon in der Bibel, im Alten Testament, findet man ein Beispiel: „Sie kamen nach Mara, aber sie konnten das Wasser von Mara nicht trinken, weil es bitter war. Darum heißt der Ort Mara (Bitterkeit). Das Volk aber murrte gegen Moses und sprach: Was sollen wir denn trinken? Er rief laut zum Herrn, und der Herr zeigte ihm ein Holz. Er warf es ins Wasser, und das Wasser wurde süß“ [Die Bibel]. Auch in der griechischen Antike wird man fündig: schon „Aristoteles war bekannt, daß Meerwasser und verunreinigtes Trinkwasser aufbereitet werden kann, indem man es durch Sand- oder Tonschichten passieren läßt“ [Camman, 2001]. Und auch andere primitive Völker, wie die Guanchen, die Ureinwohner der Kanaren, machten sich eine Form des Ionenaustausches zur Aufbereitung des gesammelten Regenwassers zunutze, indem sie das Wasser erst durch ein poröses Vulkangestein sickern ließen, bevor es zum Verzehr geeignet war.

1848 fanden Geochemiker heraus, daß Urin, wenn er durch lehmigen Boden sickert, nur noch Wasser ist [Thompson, 1850]. Die Erforschung des Ionenaustausches beschränkte sich deshalb zu dieser Zeit hauptsächlich auf die Geochemie. Anfang des 20. Jahrhunderts benutzte Gans Alumosilikate um Industrierwässer weicher zu machen [Kunin, 1958]. 1917 wurde der Ionenaustausch erstmals analytisch zur Bestimmung von Ammonium in Urin von Folin und Bell mittels Zeolithen genutzt [Folin und Bell, 1917]. 1923 trennte Whitehorn erstmals Amine auf einer Säule [Whitehorn, 1923]. In den 30er Jahren stellte man dann fest, daß geschredderte Schallplatten zum Ionenaustausch befähigt sind, woraufhin dann 1935 der erste organische Ionenaustauscher bestehend aus einem Phenol-Formaldehyd-Copolymer hergestellt wurde [Adams und Holmes, 1935]. Die erste Analyse einer anorganischen Spezies (Metall-Kationen) durch Chromatographie führten 1937 Schwab und Jockers durch [Schwab

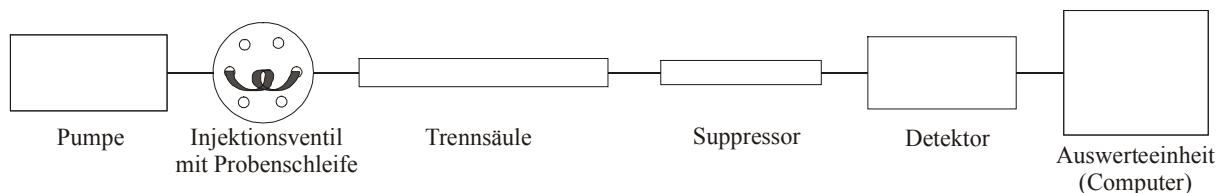


und Jockers, 1937]. 1953 gab es schon mehr als 1000 Veröffentlichungen zum Ionenaustausch [Lucy, 1996 und Lucy, 2003]. Die eigentliche analytische Methode der Ionenchromatographie wurde im Jahre 1975 von Small, Stevens und Baumann eingeführt. Ihnen gelang es als Ersten, reproduzierbar Ionenaustauscher mit geringer Kapazität und hoher chromatographischer Effizienz herzustellen [Small, Stevens und Baumann, 1975]. Schließlich wurde 1984 das erste standardisierte Verfahren, eine Methode zur Bestimmung von Anionen in Wasser mittels suppressierter Ionenchromatographie, durch die American Society for Testing and Materials herausgegeben [Lucy, 1996]. Auch in der Ionenchromatographie gibt es den Trend zur Miniaturisierung, zur IC auf einem Chip. Vorteile sind hier der reduzierte Reagenzverbrauch, die bessere analytische Trennung, kürzere Analysenzeit und die Eignung für vor-Ort-Analysen. Problematisch ist v.a. die Immobilisierung der stationären Phase auf dem Chip [Murrihy et al, 2001].

Eine gute, allgemein gültige Definition der IC liefert Schwedt: „Die Ionenchromatographie umfaßt alle schnellen, flüssigkeitschromatographischen Trennungen von Ionen in Säulen in Online-Kopplung mit Detektion und Quantifizierung in einem Durchflußdetektor.“ [Schwedt, 1984 bzw. 1985]

### 2.4.2 Aufbau eines Ionenchromatographen und Detektionstechniken

Der Aufbau eines Ionenchromatographie-Systems ähnelt sehr stark dem Aufbau der HPLC. Es besteht im einfachsten Falle aus einer Pumpe zur Eluenten-Förderung, einem Probeaufgabe-System, einer Trennsäule, die ein Ionenaustauschermaterial beinhaltet, einem Detektor und einer Auswerte-Einheit (Computer). Optional kann hinter der Trennsäule ein Suppressor geschaltet sein (siehe Kapitel 2.4.4).



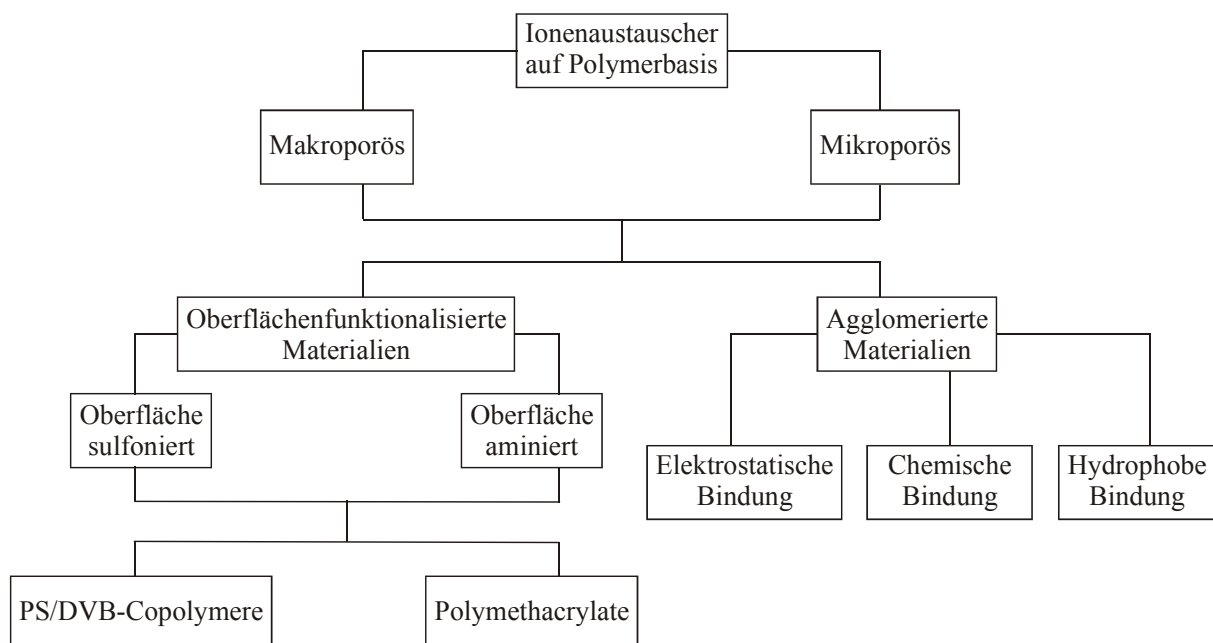
**Abbildung 2-6.**

*Schematischer Aufbau einer IC bestehend aus Pumpe zur Eluent-Förderung, Injektionsventil mit Probenschleife zur Probenaufgabe, Trennsäule, Suppressor, Detektor und Auswerteeinheit.*

Der am häufigsten verwendete Detektor ist der Leitfähigkeitsdetektor. Hierbei kann die Leitfähigkeit direkt oder nach Suppression der Eigenleitfähigkeit des Eluenten gemessen werden. Letzteres bedeutet eine geringere Leitfähigkeit und damit ein verbessertes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis. Probleme bereiten sehr schwach saure Anionen wie Silikate oder Cyanide, doch hier gibt es die Möglichkeit der zweidimensionalen Leitfähigkeitsdetektion, bei der NaOH als Eluent zum Einsatz kommt und dem normalen Suppressor und Detektor zur Bestimmung der stark sauren Analyten ein elektrolytischer NaOH-Generator und ein zweiter Leitfähigkeitsdetektor nachgeschaltet ist, mit dessen Hilfe die Abnahme des NaOH-Hintergrundes durch die schwachsauren Anionen bestimmt wird [Buchberger und Haddad, 1997]. Weiterhin kommen zum Einsatz der amperometrische Detektor, dessen Prinzip auf der Oxidation oder Reduktion eines Analyten an einer Arbeitselektrode beruht. Der resultierende elektrische Strom ist direkt proportional zur Konzentration des Analyten. Eingesetzt werden kann dieser Detektor für Ionen wie Nitrit, Bromid, Iodid, Sulfit, Thiosulfat, Thiocyanat, Cyanid oder Arsenit. Eine weitere auf elektrochemischen Grundlagen beruhende Detektionsmethode ist die Potentiometrie mit ionenselektiven Elektroden. Nachteil ist hier, daß damit meist nur eine Spezies erfaßt werden kann. Man versucht, dies durch Einbringen mehrerer selektiver Ionophore in eine Membran zu verbessern. Eine UV-VIS-Detektion ist auf zwei unterschiedliche Weisen möglich. Bei der direkten UV-VIS-Detektion werden in diesem Wellenbereich transparente mobile Phasen eingesetzt. Zu diesen zählen Alkansulfonsäuren und ihre Salze, Phosphat-Puffer, Natriumperchlorat und ähnliche Elektrolyte. Sie erlauben eine direkte Detektion von Ionen wie Bromid, Iodid, Bromat, Iodat, Nitrit, Nitrat, Chromat und Salze verschiedener Carbonsäuren. Bei der indirekten UV-VIS-Detektion werden aromatische Carbon- oder Sulfonsäuren als mobile Phase eingesetzt. Die hier erreichten Leistungen sind mit der suppressierten Leitfähigkeitsdetektion vergleichbar. Auch eine Fluoreszenz- und Brechungsindex-Detektion ist möglich. Besonders in der Spezies-Analytik wird eine Kopplung der IC mit ICP-AES (Induktivgekoppeltes Plasma mit Atom-Emissionsspektroskopie) bzw. ICP-MS (Induktivgekoppeltes Plasma mit Massenspektrometrie) eingesetzt, wobei heute fast ausschließlich ICP-MS zum Einsatz kommt [Seubert, 2001; Seubert et al, 2000 oder Divjak, Novic und Goessler, 1999]. Hier kann man entweder das ICP als Detektor für die IC-Trennung ansehen oder man sieht die IC als Probenvorbereitung für die ICP-MS-Detektion an. Des weiteren besteht die Möglichkeit der empfindlicheren Detektion nach einer Nachsäulenderivatisierung [Buchberger, 2001 bzw. Buchberger, 2000].

### 2.4.3 Stationäre Phasen

Stationäre Phasen für die Ionenchromatographie können unterschiedlich aufgebaut sein. Es kann sich um anorganische Materialien wie modifiziertes Kieselgel, anorganische Salze, Metalloxide, Zeolithe, Zellulose (wobei die letzten vier genannten Substanzklassen so gut wie keine Bedeutung besitzen) oder um organische modifizierte Polymere handeln. Dabei überwiegen in der Anwendung die modifizierten Kieselgele, deren Verwendung in der ersten Zeit der Entwicklung weit verbreitet war (bedingt durch ihren Einsatz in der HPLC, aus der sich die Ionenchromatographie entwickelte) und die modifizierten Polymere (siehe Kapitel 3), die heute fast ausschließlich im kommerziellen Bereich zum Einsatz kommen. Den stationären Phasen gemeinsam ist, daß sie funktionelle Gruppen tragen, die je nach Anwendung in der Kationen- oder Anionenanalytik unterschiedlich geladen sind. Dabei ist zu beachten, daß die modifizierten Kieselgele nur in einem pH-Bereich von 2-6 chemisch stabil sind. Ferner reagieren die funktionellen Gruppen mit Fluorid in der Probe, welches somit nicht analysiert werden kann [Nair, Saari-Nordhaus und Montgomery, 1997]. Die stationären Phasen auf Polymerbasis sind hingegen zumeist über den gesamten pH-Bereich stabil und zur Analyse vieler Ionen einsetzbar.



**Abbildung 2-7.**

Einteilung der für die Ionenchromatographie verwendeten stationäre Phasen auf Polymerbasis [Haddad und Jackson, 1990].

Bei den Kationenaustauschern, die keine Bedeutung für die vorliegende Arbeit haben, unterscheidet man zwischen stark und schwach sauren Austauschern. Zu den schwach sauren Austauscherfunktionen gehören, wie die Tabelle 2-1 zeigt, Hydroxy- und Carbonsäurefunktionen, während zu den stark sauren Austauschergruppen Sulfon- und Phosphonsäuren gehören.

**Tabelle 2-1.**

*Klassifizierung der Kationenaustauscher in schwach und stark saure Austauscher [Schwedt, 1986].*

stark sauer	-SO <sub>3</sub> H	Sulfonsäure
	-PO(OH) <sub>2</sub>	Phosphonsäure
schwach sauer	-OH	Hydroxygruppen
	-COOH	Carboxygruppen

Die Anionenaustauscher, die für diese Arbeit von Bedeutung sind, unterteilen sich in schwach und stark basische Austauscher. Zu den schwach basischen Anionenaustauschern zählt man primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie in der unten stehenden Tabelle 2-2 dargestellt ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch nur stark basische Austauscher mit endständigen quaternären Ammoniumgruppen verwendet. Eine ausführlichere Besprechung der stationären Phasen für die Anionen-IC auf Polymerbasis findet sich in Kapitel 3.

**Tabelle 2-2.**

*Einteilung der Anionenaustauscher in schwach und stark basische Austauscher [Schwedt, 1986]. Dabei kann es sich bei „R“ um einen Alkyl- oder Alkanolrest handeln.*

stark basisch	-N <sup>+</sup> (R) <sub>3</sub>	quaternäre Ammoniumgruppe
schwach basisch	-NH <sub>2</sub>	primäres Amin
	-NHR	sekundäres Amin
	-NR <sub>2</sub>	tertiäres Amin

Auch gibt es Bestrebungen, Anionen und Kationen gleichzeitig zu bestimmen. Dabei ist die kostspieligste Variante, das Injizieren der Probe in einerseits eine IC zur Kationenanalyse und andererseits in eine IC zur Anionenbestimmung. Natürlich ist es auch möglich, die Probe nach dem Befüllen der Probenschleife zu teilen und dann gleichzeitig auf einen Anionenaustauscher und einen Kationenaustauscher zu injizieren. Eine weitere Möglichkeit ist, die beiden Säulen hintereinander zu schalten. Diese beiden Säulen kann man auch durch Befüllen einer einzigen Säule mit Kationen- und Anionenaustauschermaterial

zusammenfassen, wozu sich besonders agglomerierte Austauscherpartikel eignen [Nesterenko, 2001]. Ferner ist es möglich zwitterionische Spezies als Säulenfüllung zu benutzen [Hu et al., 1994 bzw. Hu, Takeuchi und Haraguchi, 1993].

### 2.4.4 Direkte Leitfähigkeitsdetektion

Die einfachste Form der IC wird als Einsäulentechnik bezeichnet. Hier kommen Ionenaustauscher mit geringer Kapazität und relativ niedrig konzentrierte Eluenten zum Einsatz. Als Eluenten in der Einsäulentechnik dienen in der Anionenanalytik Borat-Lösungen, Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Alkalihydroxide oder anorganische Säuren.

Die zwischen geladenem Eluent ( $E^-$ ) und geladenem Analyten ( $A^-$ ) stattfindende Reaktion kann man mit unten stehender Reaktionsgleichung beschreiben. Dabei stehen die Indices „stat“ für die stationäre Phase und „mob“ für die mobile Phase.



Daraus läßt sich dann die in Gleichung 2-9 gezeigte Gleichgewichtskonstante aufstellen.

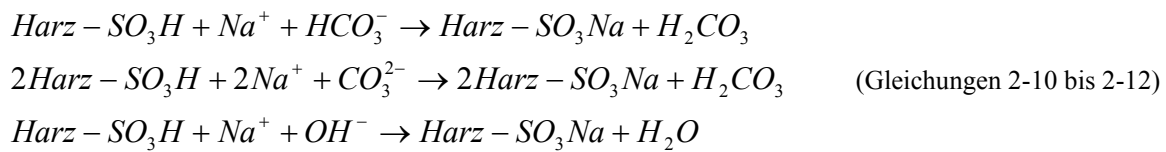
$$K = \frac{[A^-]_{stat} [E^-]_{mob}}{[A^-]_{mob} [E^-]_{stat}} \quad (\text{Gleichung 2-9})$$

Die aufgegebene Probe wird auf der Austauschersäule getrennt und die Analyten anschließend im Detektor registriert. Als Detektor kommt überwiegend der Leitfähigkeitsdetektor zum Einsatz, da alle ionischen Spezies eine Eigenleitfähigkeit aufweisen. Problematisch bei der Einsäulentechnik ist, daß auch die Eigenleitfähigkeit des Eluenten zum Signal beiträgt, was die Nachweisgrenzen verschlechtert.

### 2.4.5 Leitfähigkeitsdetektion nach Suppression

Auch in der Suppressortechnik überwiegt der Leitfähigkeitsdetektor. Hier wird jedoch der eigentlichen chromatographischen Säule eine zweite, entgegengesetzte Säule nachgeschaltet, d.h., in der Anionenanalytik findet sich ein Kationenaustauscher hinter der eigentlichen Trennsäule. Dieser erfüllt zwei unterschiedliche Zwecke. Die Eigenleitfähigkeit des Eluenten wird herabgesetzt. Die dissoziierten Komponenten werden in weniger dissoziierte

umgewandelt. Diese Reaktion wird in den unten stehenden Reaktionsgleichungen für die am häufigsten verwendeten Eluenten Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Natriumhydroxid verdeutlicht. Dabei werden  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaHCO}_3$  in die wenig dissoziierte Kohlensäure „ $\text{H}_2\text{CO}_3$ “, die in  $\text{CO}_2$  und Wasser zerfällt, umgewandelt.  $\text{NaOH}$  wird in Wasser überführt. Somit kann man jede Nach-Säulen-Reaktion, die zur Reduzierung der Grundleitfähigkeit des Eluenten beiträgt, als Suppression bezeichnen [Haddad, Jackson und Shaw, 2003].



Dadurch wird die Grundleitfähigkeit erniedrigt und damit die Nachweisgrenze herabgesetzt.

Andererseits wird, wie in der folgenden Reaktionsgleichung dargestellt, aber zugleich der Analyt, der meist als Na-Salz vorliegt, in die korrespondierende Säure überführt.



Dies erhöht die Leitfähigkeit der Analyten deutlich, führt damit zu höheren Signalen und senkt somit wiederum die Nachweisgrenze.

Bei den Suppressoren handelt es sich im einfachsten Fall um eine nachgeschaltete Kationenaustauscher-Säule in der  $\text{H}^+$ -Form, die nach der Benutzung außerhalb des Systems regeneriert werden muß. Eine Verbesserung waren zwei Kartuschen, die durch einen Indikator ihre Betriebsbereitschaft anzeigten und bei Bedarf extern regeneriert werden konnten [Watanabe und Sato, 1995]. Erste Membransuppressoren bestanden aus einer Hohlfasermembran, an deren einer Seite der Eluent und auf der anderen der Regenerant entlangströmte. Sie besaßen aber nur eine relativ geringe Austauschkapazität bedingt durch ihre geringe Oberfläche. Besser sind deshalb die Mikromembransuppressoren, die durch ihre Membranflächen eine größere Oberfläche und somit eine höhere Austauschkapazität besitzen [Stevens, 2002]. In diesem Aufbau ist auch eine elektrochemische Suppression möglich. Dabei wird der Ionentransfer durch ein elektrisches Feld beeinflusst. Die benötigten Protonen werden durch Elektrolyse von Wasser gewonnen, das entweder extern zugeführt wird oder

aus dem Eluat des Detektors stammt [Haddad, Jackson und Shaw, 2003 bzw. Saari-Nordhaus und Anderson Jr., 1997]. „Vorteil dieser Membran- und Fasersuppressoren ist die kontinuierliche Regeneration, von Nachteil ist jedoch die Druckempfindlichkeit und die Diffusion von Regenerationsionen in den Eluenten“ [Schäfer, Läubli und Dörig, 1996]. Eine andere Möglichkeit stellen Suppressoren in Rotor-Form dar, die drei Austauschersäulen gleichzeitig beinhalten, wobei eine zur Suppression benutzt wird, eine mit Säure regeneriert und eine mit dest. Wasser gespült wird [Metrohm, 1996]. Neueste Entwicklung auf diesem Gebiet ist der IC Dual Suppressor 828 der Firma Metrohm, ein kontinuierlicher, regenerierungsfreier Festphasen-Suppressor, der neben der üblichen elektrochemischen Suppression in einer zweiten Suppressionsstufe im Eluenten gelöstes CO<sub>2</sub> entfernt. Dadurch kann die Nachweisgrenze für Anionen weiter gesenkt werden, da die Grundleitfähigkeit weiter gesenkt wird und die Flächen des Injektionspeaks und des Systempeaks auf ein Minimum reduziert werden [Metrohm, 2003]. Ähnlich ist auch der DS-Plus Suppressor der Firma Alltech aufgebaut. Zuerst erfolgt die Suppression in einem gepackten Suppressor, der elektrochemisch regeneriert wird. Danach durchfließt das Eluat eine röhrenförmige Hohlfasermembran, durch die das CO<sub>2</sub> entweichen kann [Saari-Nordhaus und Anderson Jr., 2002 bzw. Douglas et al., 2002].

### **3 Stationäre Phasen auf Polymerbasis**

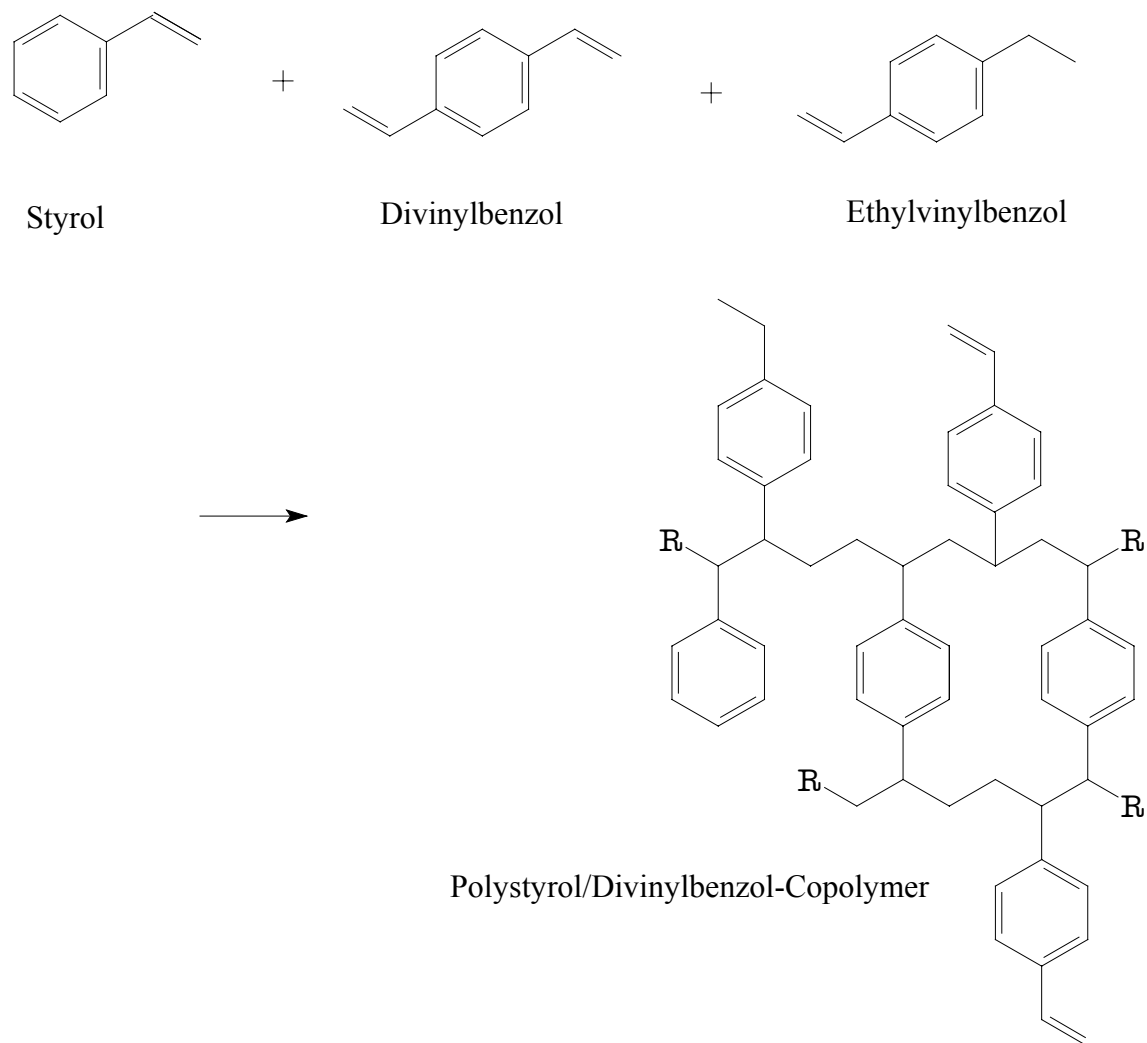
#### **3.1 Allgemeines**

Stationäre Phasen auf Polymergrundlage kann man nach der Art des Polymers unterteilen. Dabei sind PS/DVB-Copolymere, Polymethacrylate und Polyvinyl-Polymere die wichtigsten Grundbausteine für Anionenaustauscher. Die Gruppe der PS/DVB-Copolymere ist am häufigsten vertreten. Die Materialien unterscheiden sich durch ihr Grundmaterial, ihre Porengröße und ihre Austauschkapazität [Weiß und Jensen, 2003].

In der vorliegenden Arbeit kommen zum Großteil PS/DVB-Copolymere zum Einsatz. Die unten stehende Abbildung zeigt die verzweigte Struktur eines solchen Copolymers. Dabei bildet Styrol Ketten, die durch Divinylbenzol miteinander verbunden sind. Der Anteil an DVB in der organischen Phase kennzeichnet den Quervernetzungsgrad.

Da das für die Polymerisation verwendete DVB maximal 60% dieses Monomers enthält, wurde in der folgenden und allen weiteren Reaktionsgleichungen auch Ethylvinylbenzol berücksichtigt, das den größten Teil der übrigen 40% des Gemisches ausmacht.

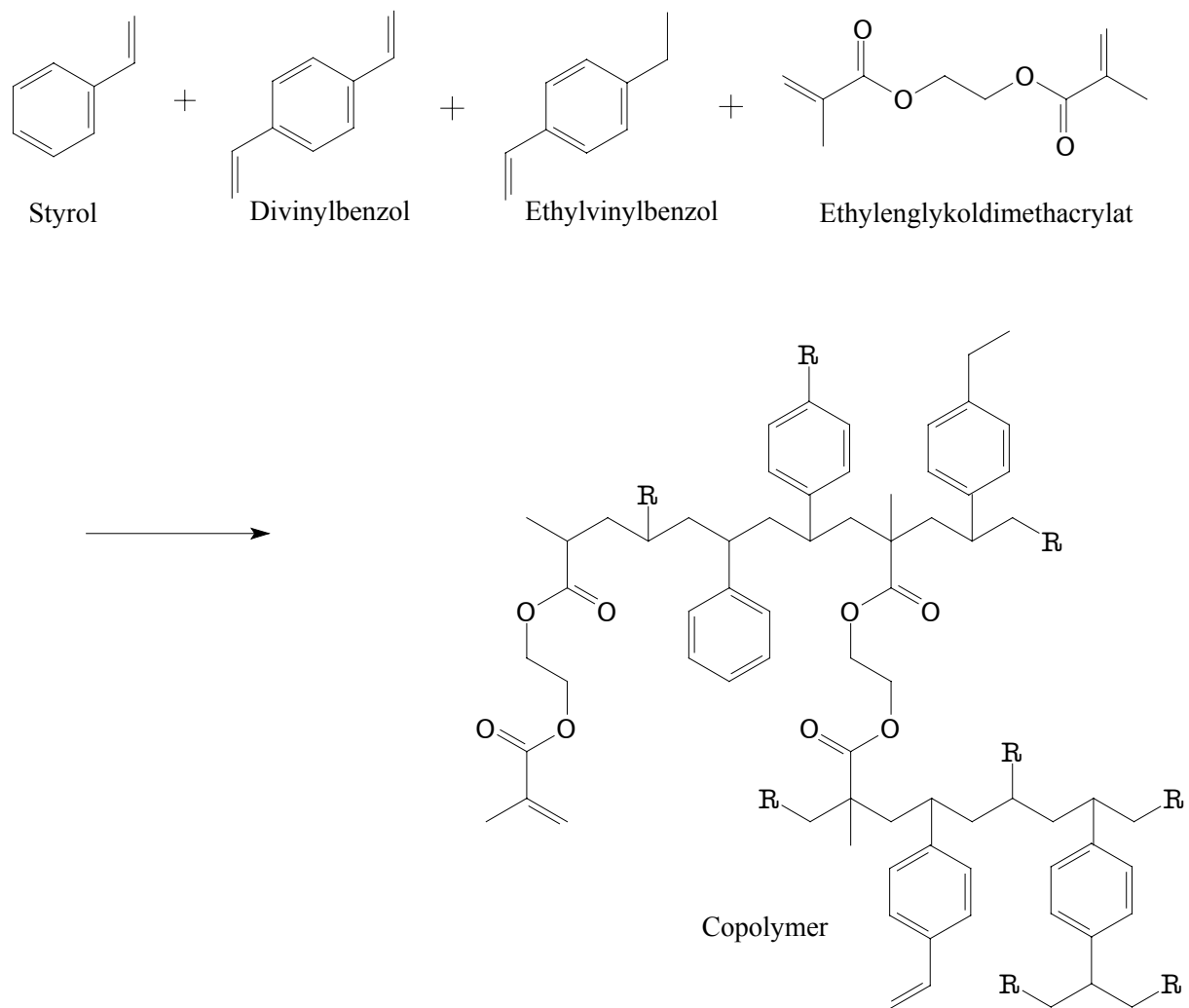




**Abbildung 3-1.**

Schema eines PS/DVB-Copolymers, dargestellt aus Styrol, Divinylbenzol und Ethylvinylbenzol.

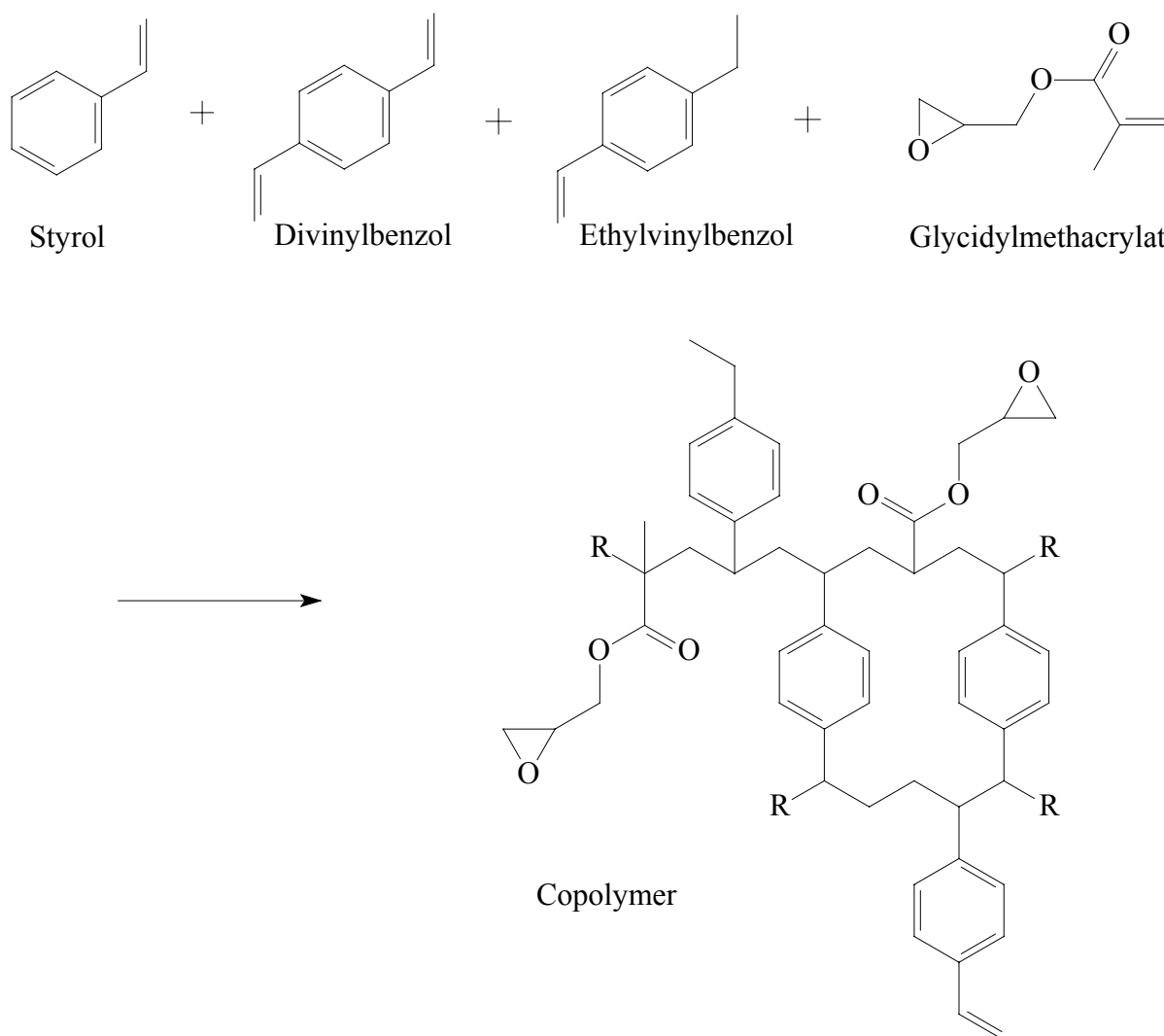
Im geringen Umfang wurden aber auch Polystyrol/Divinylbenzol/Methacrylat-Copolymere (PS/DVB/MA) funktionalisiert und untersucht. Dazu zählt ein Polystyrol/Divinylbenzol/Ethylenglykoldimethacrylat (PS/DVB/EGDMA), dessen Struktur in der folgenden Abbildung dargestellt ist. Die Quervernetzung erfolgt hier sowohl über DVB als auch über EGDMA.



**Abbildung 3-2.**

Struktur eines PS/DVB/EGDMA-Copolymers, dargestellt aus Styrol, Divinylbenzol, Ethylvinylbenzol und Ethylenglykoldimethacrylat.

In einem Fall kam auch ein Polystyrol/Divinylbenzol/Glycidylmethacrylat-Copolymer (PS/DVB/GMA) zum Einsatz. Die Besonderheit hierbei ist eine Epoxygruppe, die auch nach der Polymerisation erhalten bleibt. Es kommt also nicht, wie bisher angenommen, zu einer Ringöffnung und Ausbildung einer OH-Gruppe, durch die eine direkte Aminierung möglich wäre. Eine mögliche Struktur eines solchen Copolymers ist in der folgenden Abbildung 3-3 dargestellt



**Abbildung 3-3.**

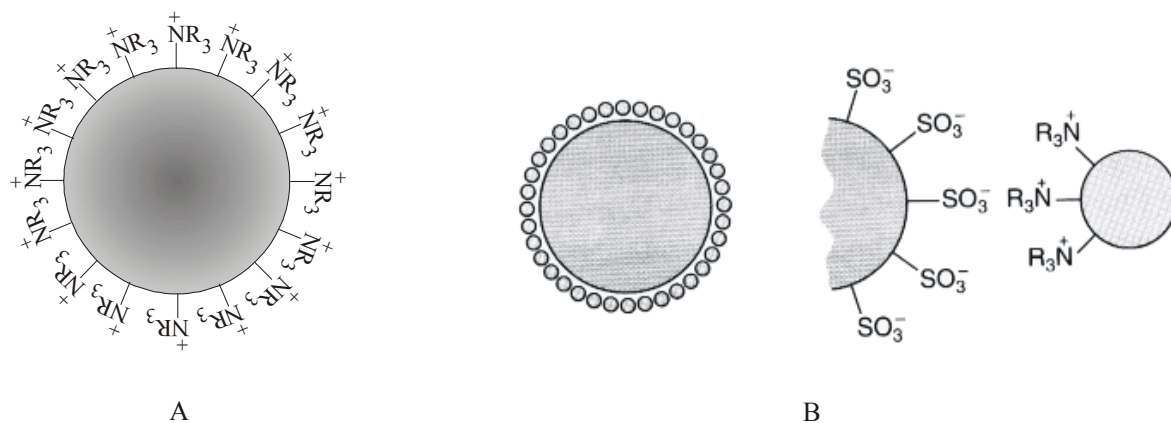
Schema eines PS/DVB/GMA-Copolymers, hergestellt aus Styrol, Divinylbenzol, Ethylvinylbenzol und Glycidylmethacrylat

Durch Copolymerisation mit einem Methacrylat sinkt der aromatische Charakter des Polymers und verändert somit seine gesamten Eigenschaften. Diese Veränderung sollte sich auch in den chromatographischen Eigenschaften des fertigen Anionenaustauschers widerspiegeln.

Eine weitere Möglichkeit der Unterteilung polymerer stationärer Phasen ist die Einteilung in oberflächenfunktionalisierte und agglomerierte Austauscher. Für oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher, wie sie in der vorliegenden Arbeit fast ausschließlich zum Einsatz kommen, wird die funktionelle Gruppe mittels organischer Synthese direkt an der Oberfläche der Polymerteilchen verankert.

Von agglomerierten Austauschern spricht man, wenn größere Polymerpartikel von kleineren Latexpartikeln, die die Austauscherguppen tragen, umgeben sind. Hier ist es möglich, die Polymersphären erst zu sulfonieren und dann diese mit negativen Ladungen besetzte Oberfläche mit kleinen Polymerpartikeln, die positive Ammoniumgruppen tragen, zu belegen.

Allein im Kapitel 7 werden im Rahmen der Anwendungsmöglichkeit als Anreicherungssäulen auch agglomerierte Austauscher zum Vergleich mit eigenen Materialien herangezogen. Das Prinzip beider Austauschertypen ist in der folgenden Abbildung 3-4 dargestellt.



**Abbildung 3-4.**

Schema eines oberflächenfunktionalisierten (A) und eines agglomerierten (B) Austauschers [B aus Camman 2001].

Für oberflächenfunktionalisierte Austauscher wird, wie in Kapitel 3.3 näher beschrieben, in einem ersten Reaktionsschritt ein Spacer, der einen variablen Abstand zwischen Polymerpartikel und funktioneller Gruppe schafft, an das Polymergrundgerüst gebracht und in einem zweiten Reaktionsschritt die gewünschte Aminogruppe eingeführt. Dazu sind verschiedene Reaktionswege, wie z.B. die Friedel-Crafts-Alkylierung oder -Acylierung denkbar.

Um einen agglomerierten Anionenaustauscher zu erhalten, werden die Polymersphären (Durchmesser mehrere  $\mu\text{m}$ ) sulfoniert und anschließend die Oberfläche mit aminierten kleineren Polymerpartikeln (Durchmesser im nm-Bereich) belegt, so daß diese aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen auf der Oberfläche des größeren Polymerteilchens fixiert werden. Diese agglomerierten Austauscher wurden ursprünglich für die suppressierte Leitfähigkeitsdetektion entwickelt [Warth und Fritz, 1989].

### **3.2 *Verschiedene Polymergrundgerüste***

Zur Herstellung geeigneter Polymersphären für die Ionenchromatographie gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Wichtig ist, daß die Teilchen eine Größe von mehreren  $\mu\text{m}$  besitzen, damit der Staudruck der Säule am Ende nicht zu hoch ist. Ferner ist eine möglichst enge Größenverteilung der Partikel von Vorteil. Eine möglichst große Oberfläche der Teilchen ermöglicht es, viele funktionelle Gruppen auf der Oberfläche zu etablieren und damit eine möglichst hohe Austauscherkapazität zu erzielen. In diesem Zusammenhang spielt die Porosität der Sphären eine wichtige Rolle und wird deshalb in Abschnitt 3.2.3 näher betrachtet. Diese wird beeinflußt durch die Quervernetzung des Polymers, d.h. durch den prozentualen Anteil des Monomers DVB (der quervernetzend wirkenden Komponente) am Monomerengemisch [Weiß und Jensen, 2003]. Nur die direkt an der Oberfläche befindlichen, leicht zugänglichen funktionellen Gruppen ermöglichen einen schnellen Massenübergang und damit eine effiziente chromatographische Trennung.

#### **3.2.1 Verschiedene Polymerisationsverfahren**

##### **Suspensionspolymerisation**

Bei der Suspensionspolymerisation wird ein mit dem Lösungsmittel (meist Wasser) nicht mischbares Monomer, das in diesem dispergiert vorliegt, mittels eines monomerlöslichen Initiators polymerisiert. Der Ort, an dem die Polymerisation stattfindet, sind damit die dispergierten Monomertröpfchen. „Die Dispergierung des Monomers durch Rühren stellt vor Beginn der Polymerisation eine Emulsion und am Ende der Polymerisation eine Suspension dar“ [Lechner, Gehrke und Nordmeier, 1993].

Zu Beginn bilden sich flüssige Monomertröpfchen in der wäßrigen Matrix. Im Laufe der Reaktion polymerisieren die Monomertröpfchen, so daß am Ende kleine Polymerkügelchen als Suspension in Wasser vorliegen. Deshalb bezeichnet man diese Polymerisation auch als Perlpolymerisation. Beeinflußt wird die Tröpfchengröße und damit auch die Größe der Polymerkügelchen u.a. durch Reaktorgeometrie, Rührer und Rührerdrehzahl. Weiterhin ist der Einsatz von Stabilisatoren, wie Cellulosederivate, Stärke oder anorganischen Salzen wichtig.

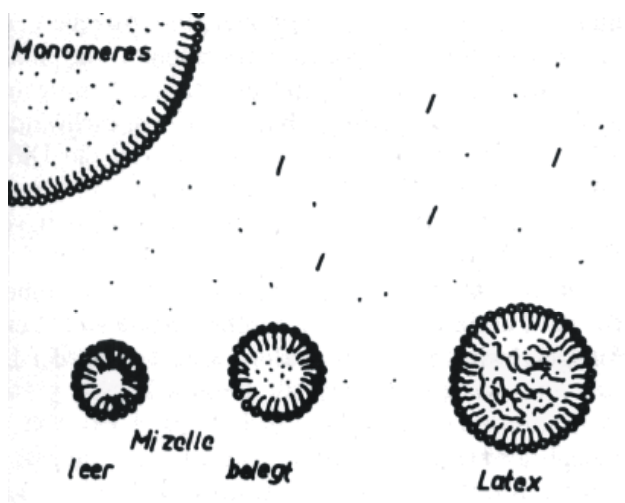
Als Monomere werden Styrol und Comonomere sowie Methylmethacrylat und Vinylchlorid eingesetzt. „Die wichtigsten mittels Suspensionspolymerisation hergestellten Perlpolymerisate

sind Polystyrol und Polyvinylchlorid“ [Lechner, Gehrke und Nordmeier, 1993]. Es können auf diese Art auch Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymere für die Anwendung als Ionenaustauscher hergestellt werden. Beispiele hierfür sind die im Rahmen der Arbeit verwendeten kommerziellen Polymere, wie Bio-Beads. Die Größe dieser Teilchen variiert sehr stark (z.B. zwischen 63 und 150  $\mu\text{m}$ ) wie auch im folgenden Kapitel auf Abbildung 4-5 zu erkennen ist. Aus der Suspensionspolymerisation resultieren also relativ große Teilchen mit einem Durchmesser, der bis in den Millimeterbereich reichen kann. Der große Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, daß die Teilchen eine sehr breite Größenverteilung zeigen, d.h. sie sind polydispers. Ferner ist zu erkennen, daß die Oberfläche sehr glatt ist.

### Emulsionspolymerisation

Auch bei der Emulsionspolymerisation liegt ein wasserunlösliches Monomer in Wasser als Lösungsmittel vor. Weiterhin beinhaltet die Polymerisationsmischung Emulgatoren und einen im Unterschied zur Suspensionspolymerisation wasserlöslichen Initiator.

Zu Beginn des Rührens bilden sich wieder Monomertröpfchen. Der Emulgator bildet Mizellen, wobei die Moleküle ihre hydrophilen Enden nach außen stellen und ihre hydrophoben Enden im Inneren der Mizellen eine ideale Umgebung für das Monomer darstellen, so daß es aus den Monomertröpfchen in die Mizellen wandert. Der Initiator wandert nun in die Mizellen und startet dort die Polymerisation. Diese schreitet voran und noch vorhandenes Monomer diffundiert ein, wird mitpolymerisiert und die Mizellen wachsen bis alles Monomer verbraucht ist.



**Abbildung 3-5.**

*Mechanismus der Emulsionspolymerisation [Lechner, Gehrke und Nordmeier, 1993].*

Das Ergebnis einer Emulsionspolymerisation sind Teilchen mit einer sehr engen Größenverteilung. Der Nachteil liegt in der geringen Größe der Teilchen von max. 0,5  $\mu\text{m}$ . Deshalb wird zur Saatlatexherstellung ein spezielles „soapless“-Verfahren angewandt, bei dem kein Emulgator sondern Natriumchlorid zugegeben wird. Auf diese Art entstehen Oligomere, die zu größeren Teilchen von max. 2  $\mu\text{m}$  Durchmesser führen.

### **Etablierung von Porosität**

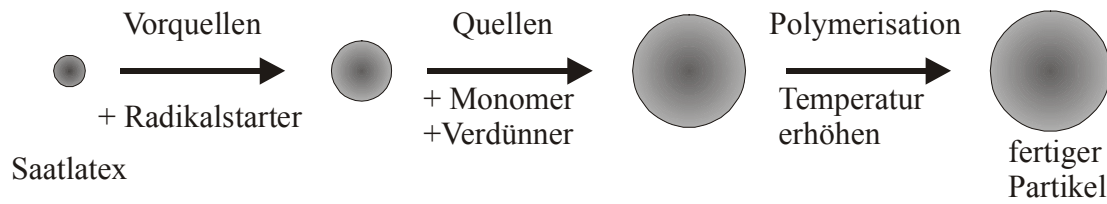
Die oben beschriebenen Polymerisationsverfahren liefern in der Regel nichtporöse oder nur wenig poröse Teilchen, wie man auch auf den REM-Aufnahmen der kommerziellen BioBeads in Kapitel 4.2.1 sehen kann.

Um nun poröse Teilchen zu erhalten, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Prinzipiell muß in das Polymer eine Art Platzhalter, der nach der Polymerisation wieder entfernt werden kann, eingebaut werden, damit sich dadurch Hohlräume bilden können. Dabei darf der Partikel aber nicht zu porös werden, damit seine mechanische Stabilität weiterhin gegeben ist. Die Poren sollten sich möglichst gut zugänglich an der Oberfläche befinden und auch eine gewisse Größe besitzen, um einen späteren effizienten Massentransfer zu ermöglichen.

Nach Seidl et al. [Seidl et al., 1967] hat man die Auswahl zwischen einem Lösungsmittel, einem Nichtlösungsmittel und einem Polymer. Dabei erzeugt ein Lösungsmittel kleine Poren, während die beiden anderen Zusätze große Poren mit einer breiten Größenverteilung liefern. Köhler und Füßler betrachten in ihren Dissertationen [Köhler, 1998 und Füßler, 2001] ausführlich den Einfluß der Verdünnerzusammensetzung aus Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel auf die Größe und Größenverteilung der entstehenden Poren.

### **3.2.2 Ugelstad-Verfahren**

Dieses Verfahren geht auf Arbeiten von Ugelstad et. al. zurück [Ugelstad, 1976 I; Ugelstad, 1976 II; Ugelstad, 1978 und Ugelstad et al., 1979; Ugelstad et al., 1985 I; Ugelstad et al., 1985 II]. Der schematische Ablauf ist in der folgenden Abbildung 3-6 dargestellt.



**Abbildung 3-6.**

*Prinzip der Zweischritt-Quellmethode nach Ugelstad.*

In einem ersten, vorgeschalteten Schritt wird aus Styrol mittels Emulsionspolymerisation ein sogenannter Saatlatex hergestellt, der mit einer Größe von ca. 1  $\mu\text{m}$  zur Anwendung als Ionenaustauscher noch zu klein ist. Diese Partikel werden mit einem unpolaren Reagenz, das in diesem speziellen Fall gleichzeitig der Radikalstarter für die spätere Polymerisation ist, aufgequollen (Vorquellen). Beim eigentlichen Quellschritt wird nun Monomer und Verdünner zugegeben. Durch das bereits im Monomertropfchen vorhandene unpolare Reagenz und die durch Eintritt von mehr und mehr Monomer hervorgerufene gesteigerte Unordnung im Inneren des Teilchens erhöht sich die Entropie und dadurch ist es möglich, das Volumen des Teilchens um mehr als das 100fache zu vergrößern.

Nach dem Ende des Quellschrittes wird die Polymerisation durch deutliche Erhöhung der Temperatur gestartet und die Teilchen polymerisieren durch und bilden so die fertigen Polymersphären, die durch Funktionalisierung in Anionenaustauscher umgewandelt werden können.

Dieses Verfahren erlaubt die Herstellung verschiedener Copolymere, da es möglich ist, unterschiedliche Monomere, wie DVB, aber auch Methacrylate oder ähnliches in verschiedenen Mischungen zu verwenden.

### 3.2.3 Porosität der Polymersphären

Um möglichst viele Austauschergruppen auf den Polymersphären etablieren zu können und damit eine möglichst hohe Austauschkapazität zu erreichen, müssen die Polymerteilchen eine möglichst große Oberfläche besitzen, die auch in den Funktionalisierungs-Reaktionen zugänglich sein muß. Deshalb ist es wichtig, dass die Teilchen eine poröse Oberflächenstruktur zeigen.

Die Porosität chromatographischer Teilchen kann man, wie in der folgenden Tabelle 3-1 gezeigt, nach ihrem mittleren Porendurchmesser  $\Phi_{50}$  in vier Kategorien unterteilen:



**Tabelle 3-1.**

*Einteilung der Porosität chromatographischer Teilchen [Römpf, 1999].*

Gelporosität	quellbedingt
Mikroporosität	< 2 nm
Mesoporosität	2 – 50 nm
Makroporosität	> 50 nm

Die Gelporosität tritt dabei nur bei niederquervernetzten quellfähigen Harzen, wie z.B. Bio Beads, auf, die erst im gequollenen Zustand ihre maximale Größe und damit ihre maximale Oberfläche aufweisen.

Mikroporöse Materialien haben einen sehr kleinen mittleren Porendurchmesser. Die Poren sind somit für Reagenzien schwer zugänglich und damit sind diese Teilchen wenig reaktiv.

Makroporöse Teilchen hingegen haben einen großen mittleren Porendurchmesser. Die Poren sind leicht zugänglich, aber die Anzahl der Poren und die Größe der Oberfläche der Teilchen ist relativ niedrig.

Mesoporöse Polymersphären sind, wie Füßler in seiner Dissertation feststellte [Füßler, 2001], für den Einsatz als chromatographisches Material sehr gut geeignet. Sie sind für die Reagenzien während der Funktionalisierung ebenso gut zugänglich wie später für die Analyten im chromatographischen Prozeß. Die Anzahl der Poren und die Gesamtoberfläche sind relativ groß, so dass auch die Austauschkapazität hoch ist.

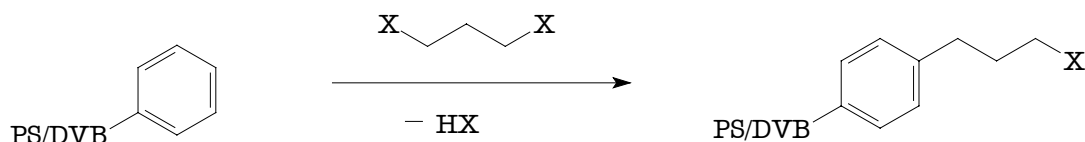
Teilchen mit einem mittleren Porendurchmesser  $\Phi_{50}$  von 2-50 nm sollten also als Grundpolymer für die Darstellung von Anionenaustauschern sehr gut geeignet sein. In Kapitel 4.1 werden u.a. die mittleren Porendurchmesser verschiedener im Arbeitskreis hergestellter PS/DVB-Copolymere betrachtet. Die Werte liegen alle zwischen 3 und 10 nm, wobei das Mittel bei etwa 5 nm liegt. Somit sind alle diese Polymerpartikel mesoporös.

### **3.3 Funktionalisierung der Polymerpartikel zu Anionenaustauschern**

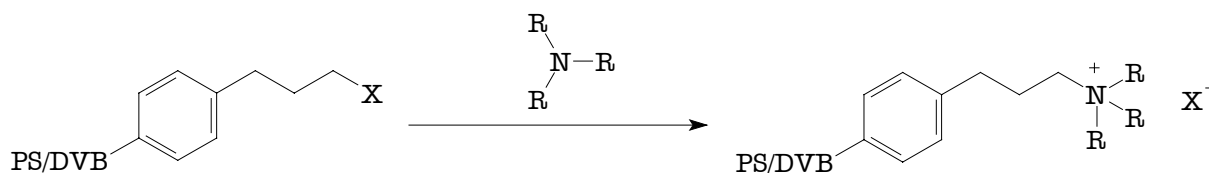
Zur Einführung der bei Anionenaustauschern üblichen Aminfunktion gibt es verschiedene Vorgehensweisen.

Sofern nicht schon entsprechend reaktive Gruppen, die als Abgangsgruppen bei der Einführung des Amins geeignet sind, vorhanden sind, benötigt man mindestens zwei Reaktionsschritte. Im ersten Schritt wird mittels elektrophiler Substitution eine Spacergruppe an das aromatische Grundgerüst gebracht. Im zweiten Schritt, einer nucleophilen Substitution, wird dann die vorher eingeführte Abgangsgruppe durch ein entsprechendes Amin ersetzt.

1. Schritt: Einführung einer Ankergruppe:



2. Schritt: Einführung der funktionellen Gruppe:

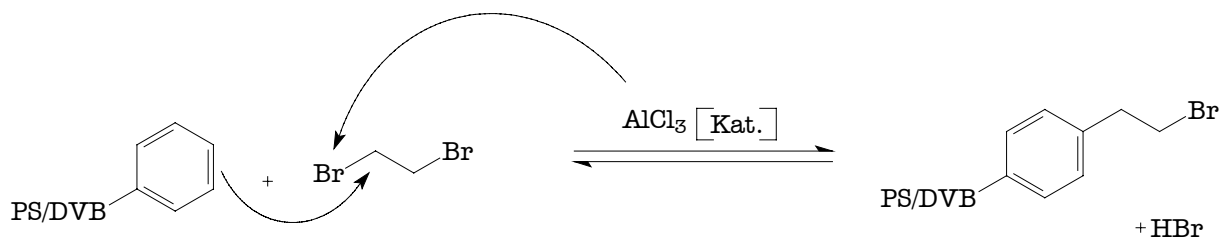


**Abbildung 3-7.**

Schema des allgemeinen Reaktionsmechanismus zur Einführung einer funktionellen Gruppe.

### 3.3.1 Friedel-Crafts-Alkylierung mit Alkan

Eine auf den ersten Blick einfache Möglichkeit, einen Spacer an das Polymergrundgerüst anzufügen, ist die Friedel-Crafts-Alkylierung mittels eines Dihaloalkans. Im unten beschriebenen Reaktionsmechanismus reagiert 1,2-Dibromethan mit dem PS/DVB-Copolymer und AlCl<sub>3</sub> fungiert als Katalysator vom Lewis-Säure-Typ, da die elektrophile Natur nicht zur Substitution ausreicht [Sykes, 1988; Beyer und Walter, 1991] .



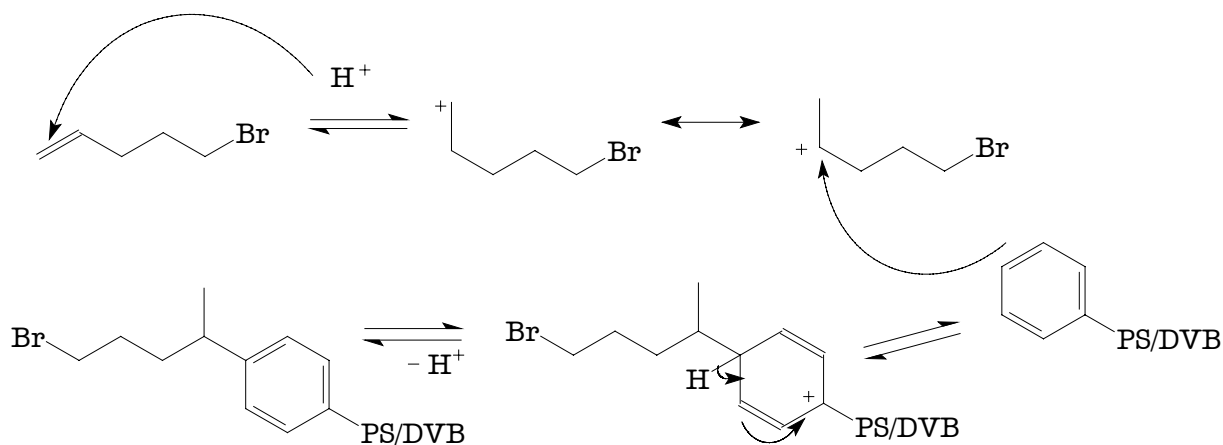
**Abbildung 3-8.**

Schema des Reaktionsverlaufs der Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan.

Durch Variation des Reagenzes ist es möglich, unterschiedlich lange Spacer an das Polymergrundgerüst zu binden. Dabei sollten die chromatographischen Eigenschaften mit steigender Spacerlänge besser werden, da mit steigendem Abstand vom Polymergrundgerüst störende Wechselwirkungen mit diesem abnehmen. Jedoch liefert diese Art der Funktionalisierung wie in Kapitel 5 und 6 zu sehen ist nur relativ geringe Austauschkapazitäten und wird entsprechend normalerweise nicht zur Darstellung von Anionenaustauschern verwendet.

### 3.3.2 Friedel-Crafts-Alkylierung mit Alken

Bei diesem Typ der Funktionalisierung reagiert das Polymergrundgerüst mit einem  $\omega$ -Bromalken unter Verwendung der Supersäure Trifluormethansulfonsäure als Katalysator. Andere Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  oder  $\text{BF}_3$  können hier nicht verwendet werden, da sie eine weitere Quervernetzung des Polymergrundgerüsts initiieren können [Tomoi, Kori und Kakiuchi, 1985]. Der Reaktionsmechanismus sieht dabei wie folgt aus.



**Abbildung 3-9.**

*Reaktionsmechanismus der Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten.*

Das eingesetzte Lösungsmittel soll inert sein. Im einfachsten Falle ist dies z.B. 1,2-Dichlorpropan. Zur Darstellung chloridfreier Ionenaustauscher wie sie für die in Kapitel 7 dargestellte Anwendung benötigt werden, wird jedoch 1-Brombutan benutzt.

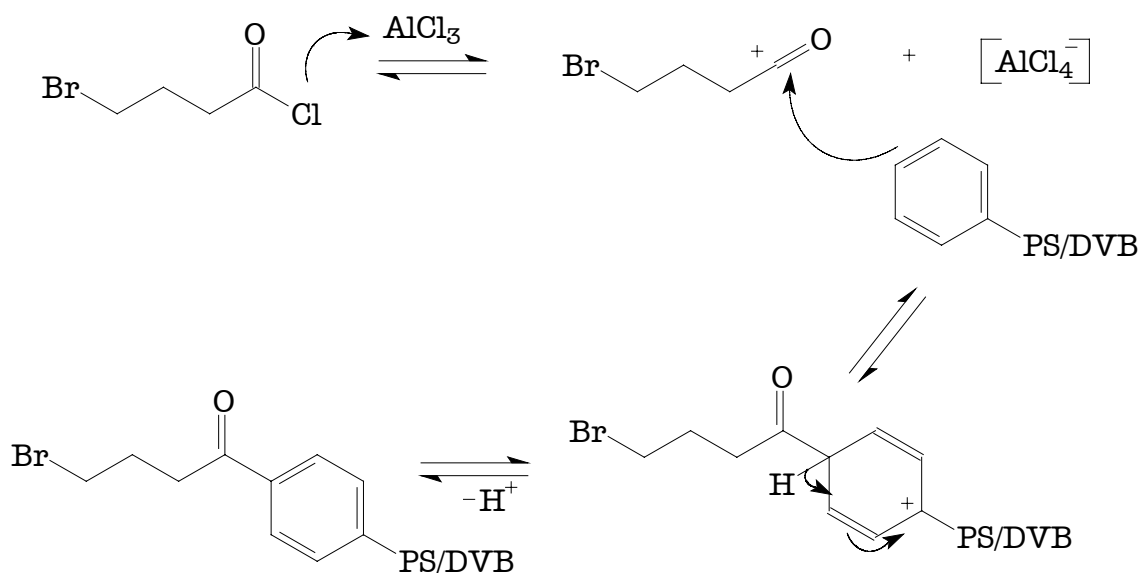
Mittels dieses Reaktionstypes ist es wiederum möglich, unterschiedlich lange Spacer an das Polymergrundgerüst anzufügen, wobei im Unterschied zur Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Dihalogenenalkan zusätzlich eine zum aromatischen Ring  $\alpha$ -ständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe

gebildet wird [Warth und Fritz, 1988]. Nachteilig ist jedoch der hohe Preis für längerkettige Reagenzien. Außerdem ist hier die Reaktionszeit mit 48 h relativ lang.

Diese Funktionalisierungs-Methode ist jedoch zur Darstellung effizienter Anionenaustauscher bestens geeignet, wie man in den Kapiteln 5-7 sehen kann. Ein weiterer Pluspunkt ist die Möglichkeit, auf diese Art, chloridfreie Austauschermaterialien mit hoher Kapazität herzustellen, was für die Anwendung in Kapitel 7 von entscheidender Bedeutung ist.

### 3.3.3 Friedel-Crafts-Acylierung

Bei der Friedel-Crafts-Acylierung handelt es sich um „die wichtigste Synthesemethode für die Bildung aromatischer Ketone“ [Laue und Plagens, 1995]. Dabei reagiert ein  $\omega$ -Bromcarbonsäurechlorid mit dem Polymergrundgerüst, wobei Aluminiumchlorid als Katalysator dient [Xu und Hu, 1998]. „Ein charakteristischer Unterschied zwischen der Alkylierung und der Acylierung nach Friedel-Crafts besteht darin, daß in der ersteren nur eine katalytische Menge Lewis-Säure erforderlich ist, in der letzteren dagegen eine überstöchiometrische Menge“ [Sykes, 1988]. Der Reaktionsmechanismus ist in der folgenden Abbildung am Beispiel des Brombuttersäurechlorids gezeigt.



**Abbildung 3-10.**

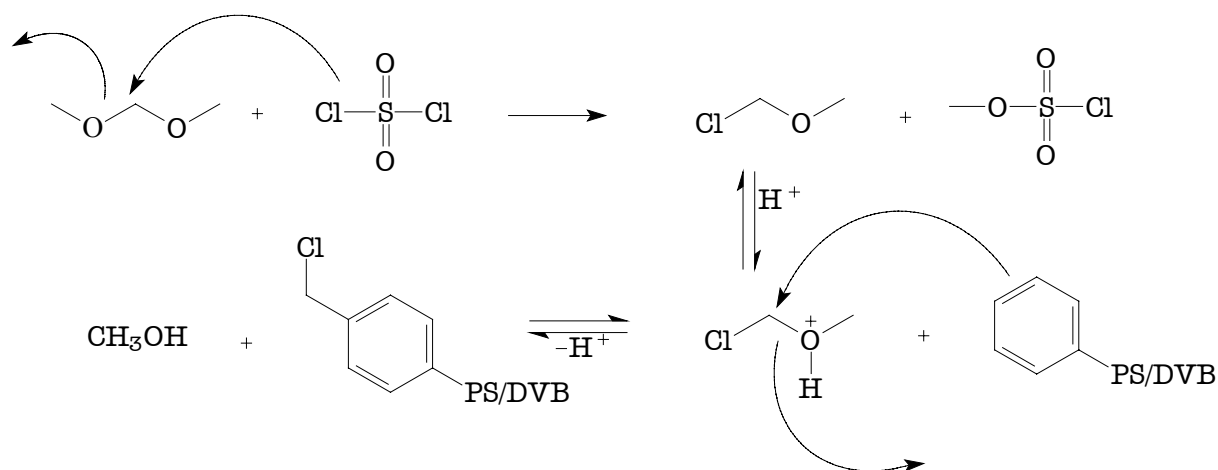
Reaktionsmechanismus der Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid.

Auch hier ist es möglich, durch Variation des Reagenzes die Kettenlänge des Spacers zu variieren. Interessant ist bei den entstehenden Austauschern, daß sich eine Carbonylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum aromatischen Grundgerüstes befindet.

### 3.3.4 Chloromethylierung

Die Chloromethylierung ist die in der Literatur [Gjerde und Fritz, 1987] am häufigsten verwendete Funktionalisierungsmethode für oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Chloromethylierungen nach dem von Hauptmann und Schwachula [Hauptmann und Schwachula, 1968 bzw. Siergiej und Danielson, 1983] beschriebenen Verfahren durchgeführt. Dabei kommen als Reagenzien Formaldehyddimethylacetal (Dimethoxymethan, DMM) und Sulfurylchlorid zum Einsatz, die mit Chlorsulfonsäure (CSS) als Katalysator mit dem Polymergrundgerüst zum chloromethylierten Polymer reagieren. Die resultierende Kapazität des fertigen Anionenaustauschers kann dabei über die Reaktionszeit gesteuert werden [Barron und Fritz, 1984 I].



**Abbildung 3-11.**

*Reaktionsmechanismus der Chloromethylierung nach Hauptmann und Schwachula.*

Der große Vorteil dieser Methode ist die Vermeidung des Einsatzes cancerogener Reagenzien, wie Chloromethylmethylether (CMME), die zuvor für die Einführung dieser funktionellen Gruppe verwendet wurden. Eine weitere Möglichkeit der Chloromethylierung

ist die Reaktion mit Paraformaldehyd und Salzsäure ohne Zusatz eines Katalysatores, so daß auch keine weitere Quervernetzung stattfinden kann [Barron und Fritz, 1983].

Die sehr korrosiven Chemikalien Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure lassen sich durch eine automatisierte Synthese relativ gut handhaben [Nowak, 1999]. Alle Reagenzien werden zeitprogrammiert und temperaturkontrolliert zudosiert. Jedoch ist die Korrosion der Geräteteile ein Problem, das auch eine längere Lagerung der Chemikalien in ihnen unmöglich und eine Reinigung nach jeder Synthese erforderlich macht. Längeres Stehenlassen führt zur Korrosion der Mechanik und auch (bei nicht ausreichender Belüftung) der Stecker und Schrauben, also aller Metallteile. Dies führt zum Versagen der Dosierautomatik und somit zur Unbrauchbarkeit. Doch auch eine Reinigung aller Teile nach jeder Benutzung ist keine angenehme Aufgabe, so daß eine manuelle Dosierung mittels Tropftrichter bevorzugt wurde.

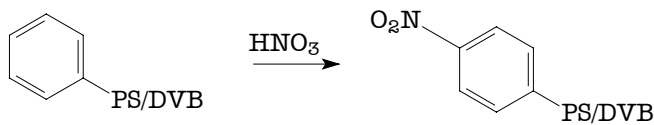
Dieser Reaktionstyp liefert hochkapazitive Anionenaustauscher bei denen die Austauscherfunktion aber sehr dicht am aromatischen Grundgerüst sitzt. Diese Art der Funktionalisierung ist für die Anwendung in Kapitel 7 nicht möglich, da sich zuviel Chlorid auf dem fertigen Anionenaustauscher befindet.

### **3.3.5 Weitere mögliche Funktionalisierungen zur Herstellung von Anionenaustauschern**

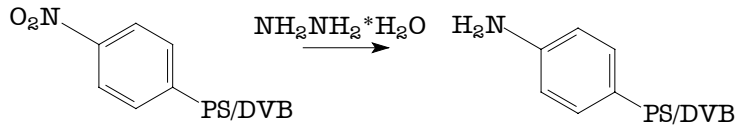
#### **4-Stufen-Reaktion**

Als weitere Möglichkeit der Funktionalisierung ist eine 4-Stufen-Reaktion zu nennen, bei der im ersten Schritt das Polymergrundgerüst durch Nitriersäure nitriert wird. In einem zweiten Reaktionsschritt wird dann die Nitrogruppe mit Hilfe von Hydrazinhydrat in eine Aminfunktion umgewandelt. Im dritten Schritt erfolgt eine Chloroethylierung oder auch zur Herstellung chloridfreier Anionenaustauscher eine Bromoethylierung. Im vierten und letzten Schritt wird durch Aminierung die fertige funktionelle Gruppe gebildet. Dies führt zu einer verzweigteren Struktur und damit zu einem größeren Abstand der Austauschergruppen vom aromatischen Grundgerüst.

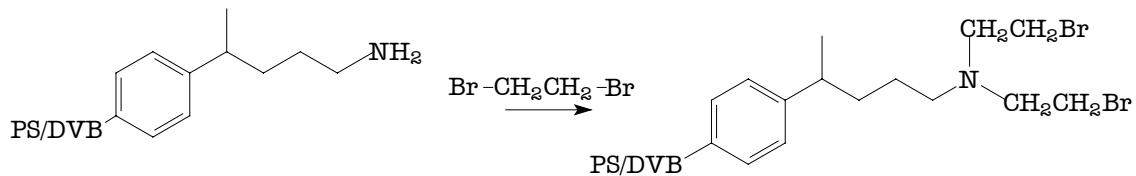
## 1. Schritt: Nitrierung



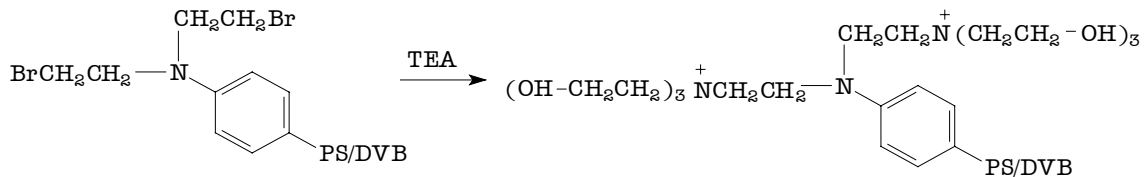
## 2. Schritt: Aminierung



## 3 Schritt: Bromoethylierung



## 4. Schritt: Aminierung

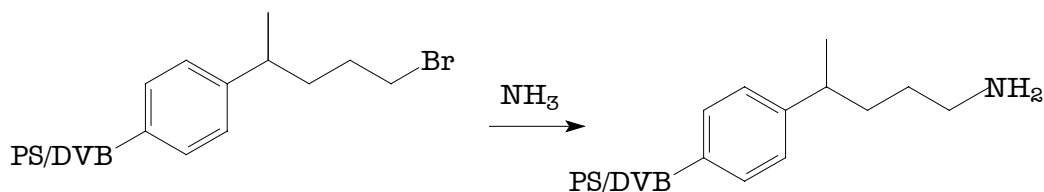


**Abbildung 3-12.**

Reaktionsschema einer 4-Stufen-Reaktion.

In der Literatur [Sinha und Kumar, 2002] wird die Nitrierung des Polymers als eine Gasphasenreaktion mit  $\text{NO}_2$  beschrieben, da dadurch eine vollständige Umsetzung erreicht werden kann.

Theoretisch können die beiden ersten Reaktionsschritte durch eine einfache Aminierung eines bereits mittels Chloromethylierung oder Friedel-Crafts-Reaktion substituierten Polymers mit Ammoniak erreicht werden. Dies verdeutlicht die folgende Reaktionsgleichung.



**Abbildung 3-13.**

*Reaktionsschema einer Aminierung eines mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit Bromalkan funktionalisierten PS/DVB-Copolymers mit Ammoniak.*

Im Endergebnis führt dieser Reaktionsmechanismus zu einem Anionenaustauscher, bei dem die funktionelle Gruppe noch weiter vom aromatischen Grundgerüst entfernt ist. Dies sollte die chromatographischen Eigenschaften des Materials beeinflussen.

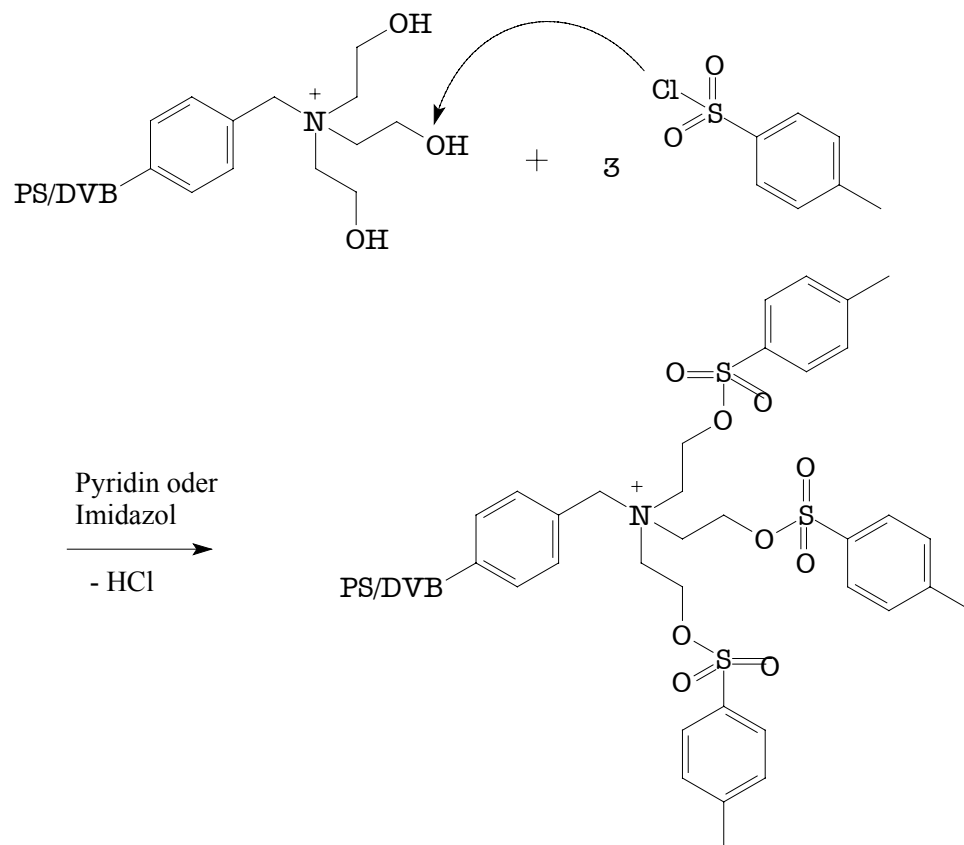
### Dendrimerisierung

Schließlich ist es zur Erhöhung der Austauschkapazität möglich, einen bereits funktionalisierten und aminierten Austauscher zu dendrimerisieren. Dendrimere sind kaskadenförmige Moleküle, die multidimensionale Elemente einer sich wiederholenden Symmetrie aufweisen [Cherestes und Engel, 1994]. Dies bedeutet, daß die funktionelle Gruppe baumartig verzweigt wird, d.h. daß aus jeder endständigen quaternären Ammoniumgruppe drei neue funktionelle Gruppen entstehen. Nach einer Dendrimerisierung liegen statt einer funktionellen Gruppe nun 4 Austauscherfunktionen vor. Nach 2 Stufen erhält man schon 13 funktionelle Gruppen [Rengan und Engel, 1992].

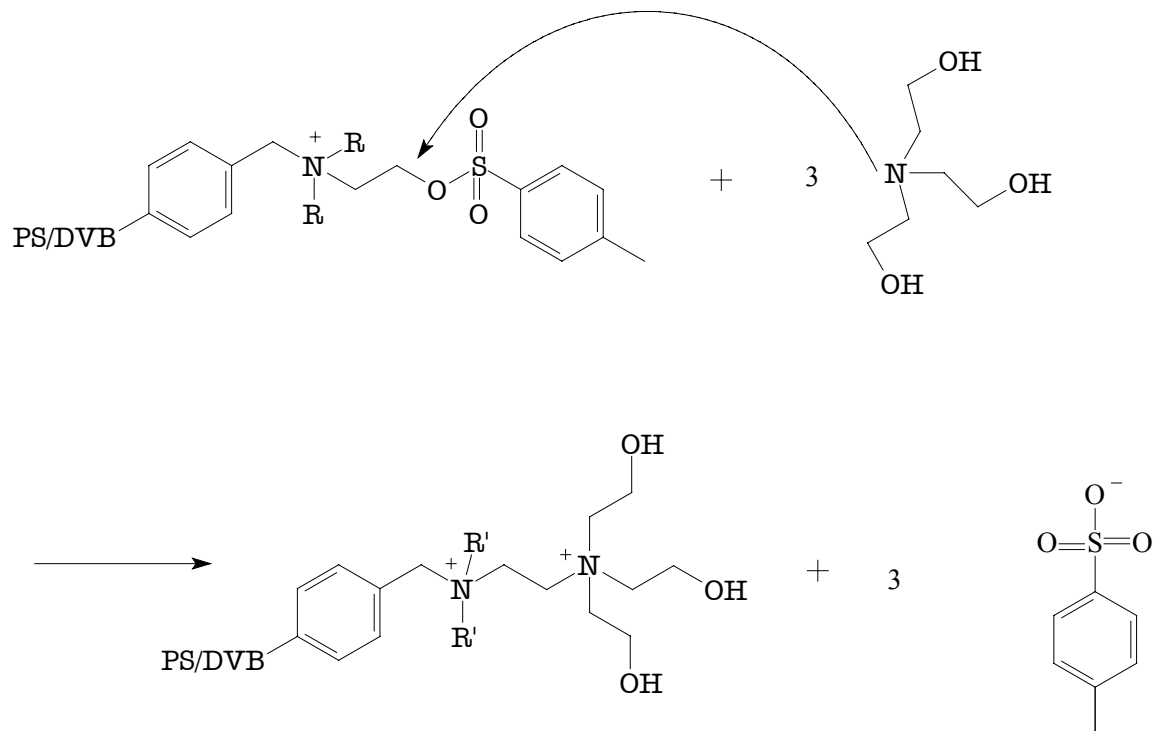
Dazu wird der fertige Anionenaustauscher im ersten Schritt tosyliert und anschließend erneut aminiert. Bei der Tosylierungsreaktion kommen p-Toluolsulfonsäurechlorid und eine Base wie Pyridin oder auch Imidazol zum Einsatz [Cherestes und Engel, 1994].



1. Schritt: Tosylierung



2. Schritt: Aminierung



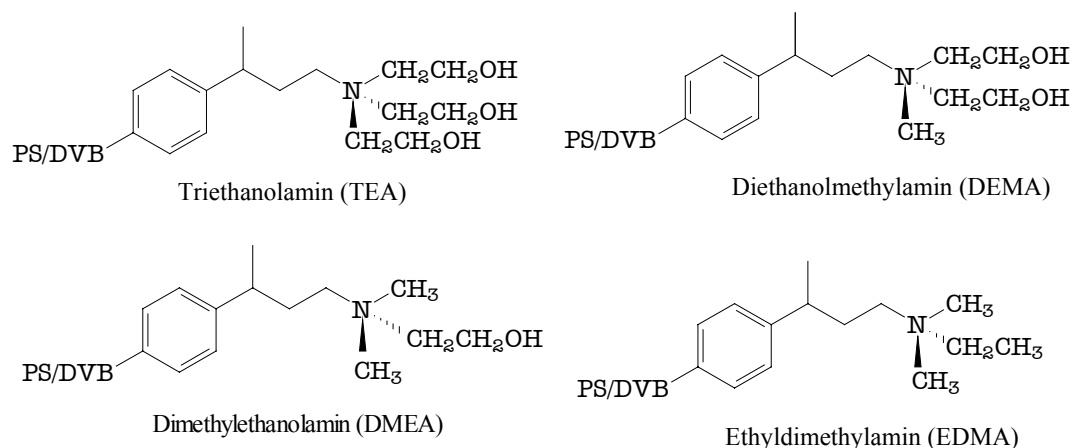
**Abbildung 3-14.**

Reaktionsschema der Dendrimerisierung mittels Tosylierung und anschließender erneuter Aminierung.

Der zweite Schritt auf dem Weg zum Anionenaustauscher stellt die Aminierung dar. Ein allgemeiner Reaktionsmechanismus ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



Weiterhin ist es möglich, die Austauscherfunktion durch unterschiedliche Polarität des eingesetztenamins zu beeinflussen. Zum Einsatz kommen Triethanolamin (TEA), als polarstes Reagenz, Diethanolmethylamin (DEMA), Dimethylethanolamin (DMEA) mit sinkender Polarität und Ethyldimethylamin (EDMA) als unpolares Amin.



**Abbildung 3-16.**

*Darstellung verschiedener Amine, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.*

Die Polarität des verwendeten Amins beeinflusst die chromatographischen Eigenschaften des fertigen Anionenaustauschers in der Art, daß TEA als polares Amin die kürzesten Retentionszeiten zeigt, während diese mit steigender Tendenz zum unpolaren EDMA deutlich zunehmen. Gleichzeitig sinken die erreichten Kapazitäten mit steigender Polarität des Amins, d.h. TEA zeigt die geringsten Austauschkapazitäten, EDMA die höchsten. Die schlechte Reaktivität des TEA könnte durch seine hohe Viskosität und durch die Möglichkeit, Wasserstoffbrückenbindungen mit den OH-Gruppen des Lösungsmittels auszubilden begründet sein [Barron und Fritz, 1984 I].

## 4 Charakterisierung der verwendeten Polymere

### 4.1 Im Arbeitskreis hergestellte Polymere

Die im Arbeitskreis hergestellten Polymere wurden auf unterschiedliche Art charakterisiert. Zum einen wurden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen gemacht und hier das Aussehen und die Größe beurteilt. Bei instabilen Polymeren konnte dies schon auf diese Art festgestellt werden, da sich zerborstene Bruchstücke fanden.

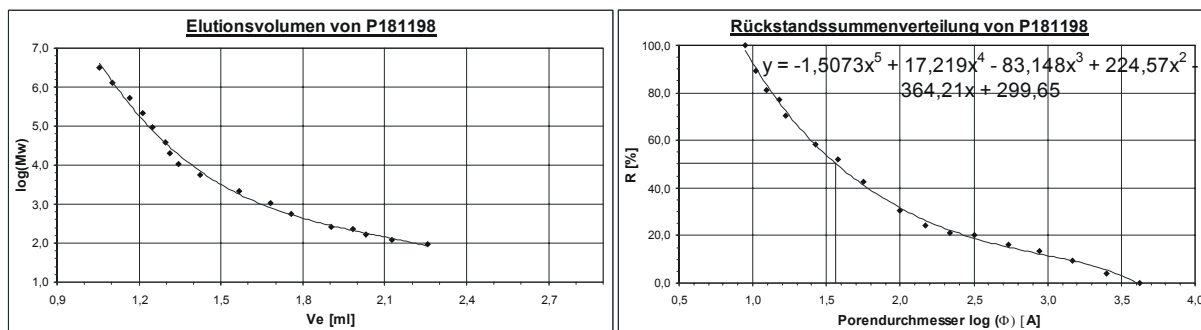
Eine weitere sehr hilfreiche Methode zur Charakterisierung der hergestellten Polymere bietet die inverse Größenausschlußchromatographie (inverse SEC). Bei dieser Methode werden Säulen mit dem zu untersuchenden Polymer gefüllt und anschließend in einem HPLC-System in THF gelöste Polymerstandards unterschiedlichen Molekulargewichts und damit unterschiedlicher Größe injiziert. Aufgrund der Retentionszeit der Standards kann mit Hilfe mathematischer Modelle das Porenvolumen des untersuchten Polymers [ml/g] und der mittlere Porendurchmesser  $\Phi_{50}$  ermittelt werden. Dies soll in der folgenden Abbildung exemplarisch gezeigt werden.

**Tabelle 4-1.**

*Ergebnistabelle einer inversen SEC-Messung [Schütze, 2003].*

Mw	$t_R$ [min]	log(Mw)	$V_e$ [ml]	$\phi$ [Å]	log $\phi$ [Å]	R[%]
3.150.000	3,520	6,50	1,06	4230,53	3,63	0,00
1.290.000	3,680	6,11	1,10	2498,27	3,40	4,00
520.000	3,890	5,72	1,17	1461,62	3,16	9,25
220.500	4,050	5,34	1,22	881,05	2,95	13,25
96.000	4,160	4,98	1,25	539,43	2,73	16,00
39.000	4,320	4,59	1,30	317,04	2,50	20,00
20.650	4,370	4,31	1,31	217,87	2,34	21,25
10.850	4,480	4,04	1,34	149,04	2,17	24,00
5.460	4,740	3,74	1,42	99,39	2,00	30,50
2.100	5,220	3,32	1,57	56,56	1,75	42,50
1.050	5,600	3,02	1,68	37,57	1,57	52,00
580	5,860	2,76	1,76	26,47	1,42	58,50
266	6,340	2,42	1,90	16,71	1,22	70,50
224	6,610	2,35	1,98	15,10	1,18	77,25
162	6,770	2,21	2,03	12,47	1,10	81,25
120	7,090	2,08	2,13	10,45	1,02	89,25
92	7,520	1,96	2,26	8,93	0,95	100,00
			<b>Vp [ml]</b>			
			1,20			

Aus diesen Daten kann man dann das Porenvolumen durch Subtraktion des kleinsten vom größten Elutionsvolumen ( $V_e$ ) erhalten und die Rückstandssummenverteilung ermitteln. Im Graphen der letzteren (siehe Abb. 4-1 rechts) läßt sich ablesen, daß in diesem Falle z.B. für 20% aller Poren der Logarithmus des Porendurchmessers größer als 4,4 ist. Ferner kann mit Hilfe der Regressionsgeraden-Gleichung der mittlere Porendurchmesser bestimmt werden. Dafür bestimmt man eine dem Kurvenverlauf möglichst angepaßte Ausgleichsgerade und setzt das Ergebnis dieser Gleichung gleich 50. Auf diese Weise erhält man den Logarithmus des mittleren Porendurchmessers und kann somit den entsprechenden Wert bestimmen.



**Abbildung 4-1.**

Graphische Auftragung des Elutionsvolumens und der Rückstandssummenverteilung aus deren Gleichung man auf den mittleren Porendurchmesser schließen kann [Schütze, 2003]. Die Gleichung in der rechten Abbildung gibt dabei die Geradengleichung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden an, mit deren Hilfe dann der mittlere Porendurchmesser berechnet werden kann.

### 4.1.1 PS/DVB-Copolymere

Bei den PS/DVB-Copolymeren kann man zwischen den älteren, von Füßler hergestellten, und den neueren, von Schütze hergestellten, Polymersphären unterscheiden.

Die von Füßler hergestellten PS/DVB-Sphären unterscheiden sich in ihrer Rezeptur. Wie die folgende Tabelle zeigt, variiert die Zusammensetzung der organischen Phase in der Art, daß einerseits die Verdünnerzusammensetzung verändert wird und andererseits der prozentuale Gehalt an Monomer (DVB) in der organischen Phase zwischen 33 und 53% liegen kann. Einzelheiten zu diesen Variationen finden sich in der Dissertation von Füßler [Füßler, 2001].

**Tabelle 4-2.**

*Zusammensetzung der organischen Phase für Polymere von Füßler; (\*) mit zusätzlicher org. Phase (Volumen wurde um 18% auf 100 ml erhöht). Dabei ist zu beachten, daß mit „DVB“ handelsübliches DVB mit einem Anteil von max. 60% DVB gemeint ist. Der Rest ist EVB, das hier nicht berücksichtigt wurde.*

Polymer	Anteil Monomer an der org. Phase	Verdünnernzusammensetzung
P030898	43% DVB	75% Toluol, 25% n-Hexan
P181198	43% DVB	75% Toluol, 25% n-Hexan
P300699 I	33% DVB	75% Toluol, 25% n-Hexan
P300699 II	53% DVB	75% Toluol, 25% n-Hexan
P200900 II (*)	33% DVB	100% Toluol
P131200 (*)	33% DVB	100% Toluol
P090501(*)	33% DVB	100% Toluol

Die Angaben in der oben stehenden Tabelle bedeuten, daß z.B. beim Polymer P030898 der Monomeranteil an der organischen Phase während der Polymerisation 43% betrug. Die restlichen 57% der organischen Phase setzten sich aus 75% Toluol und 25% n-Hexan zusammen. Im konkreten Fall bestand die organische Phase aus 72 ml DVB, 72 ml Toluol und 24 ml n-Hexan. Die mit (\*) gekennzeichneten Polymere haben einen höheren Anteil an organischer Phase. Deren Volumen wurde um 18% auf 100 ml für einen einfachen Ansatz (vorher 84 ml) erhöht. Dadurch erhöht sich auch die Menge des vorhandenen Monomers und dadurch wird der Teilchendurchmesser etwas kleiner. Füßler konnte jedoch zeigen, daß diese Rezeptur zu Polymersphären führt, die für den Einsatz in der Ionenchromatographie sehr gut geeignet sind [Füßler, 2001].

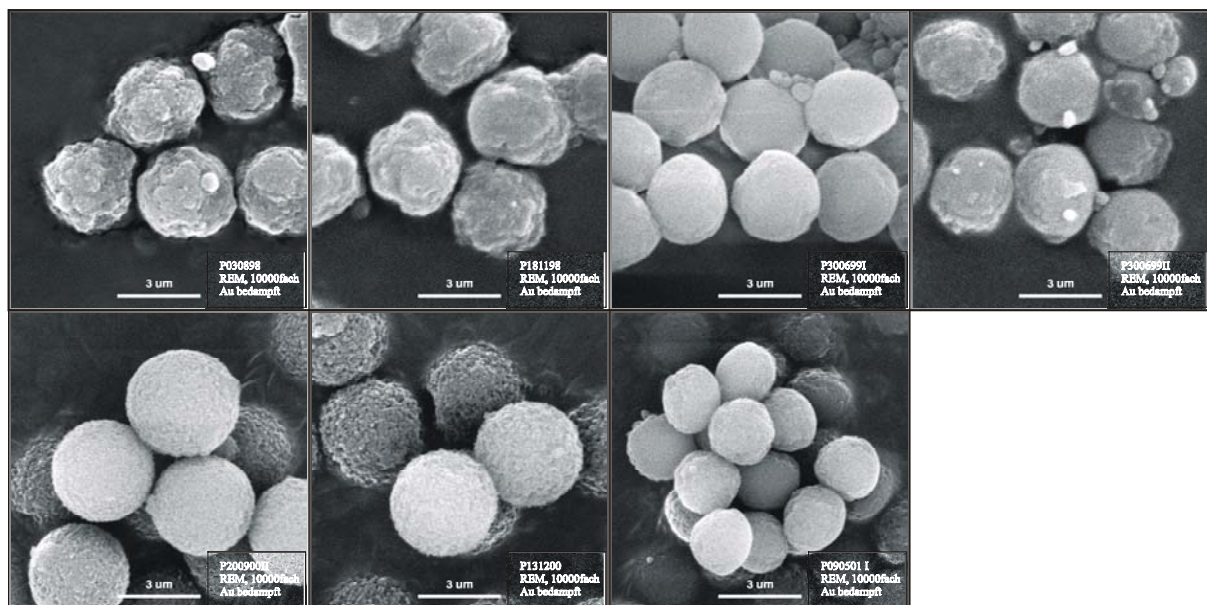
In der folgenden Tabelle werden die aus inversen SEC-Messungen bezogenen Daten für das Porenvolumen und den mittleren Porendurchmesser für die von Füßler hergestellten PS/DVB-Copolymere aufgelistet. Dabei liegen für die Polymere P030898 und P090501 leider keine vergleichbaren Meßdaten vor.

**Tabelle 4-3.**

Ergebnisse SEC der PS/DVB-Polymere von Füßler, es fehlen P030898 und P090501, von denen keine Meßwerte vorliegen.

Polymer	Porenvolumen $V_p$ [ml/g]	Mittlerer Porendurchmesser $\Phi_{50}$ [nm]
P181198	0,968	3,7
P300699 I	1,227	4,7
P300699 II	0,854	3,2
P200900 II	1,794	6,6
P131200	1,47 [ml/Säule]	8,3

Aufgrund der Vergleichbarkeit bezüglich der Rezeptur sollte P030898 ungefähr dieselben Werte wie P181198 besitzen. Gleiche Rezeptur besitzen auch P200900 II, P131200 und P090501, was für letzteres ähnliche Ergebnisse vermuten läßt. Dabei ist zu beachten, daß es sowohl bei Charge P131200 als auch Charge P090501 zu Problemen bei der Polymerisation kam und die resultierenden Partikel nicht druckstabil sind. Auffällig ist, daß für die nach verbesserter Rezeptur hergestellten Polymere das Porenvolumen und v.a. der mittlere Porendurchmesser deutlich größer sind als für die anderen Polymerchargen.



**Abbildung 4-2.**

REM-Aufnahmen der Polymere von Füßler, die in Tabelle 4-1 aufgelistet wurden.

In den REM-Aufnahmen wird der Unterschied zwischen den älteren und den nach verbesserter Rezeptur hergestellten Polymeren deutlich. Die obere Reihe zeigt Partikel, die nicht unbedingt sphärisch sind. Die Oberflächen sind hier nicht gleichmäßig ausgeprägt und

man erkennt zum Teil kleinere Bruchstücke. Die untere Reihe zeigt Polymere, die nach verbesserter Rezeptur hergestellt wurden. Die Partikel erscheinen in den Aufnahmen sphärisch und zeigen eine gleichmäßigere Oberfläche. Dabei sind die Partikel der Chargen P200900 II und P131200 größer als die von Charge P090501. Letztere erscheinen nicht ganz kugelförmig und scheinen sich auch in der Oberflächenstruktur von den beiden anderen zu unterscheiden.

Aufgrund der Ergebnisse von Füßler [Füßler, 2001] ist bei allen von Schütze hergestellten Polymeren das Volumen der organischen Phase um 18% erhöht worden.

In der folgenden Tabelle 4-4 sind die charakteristischen Daten für die von Schütze hergestellten PS/DVB-Copolymere dargestellt.

**Tabelle 4-4.**

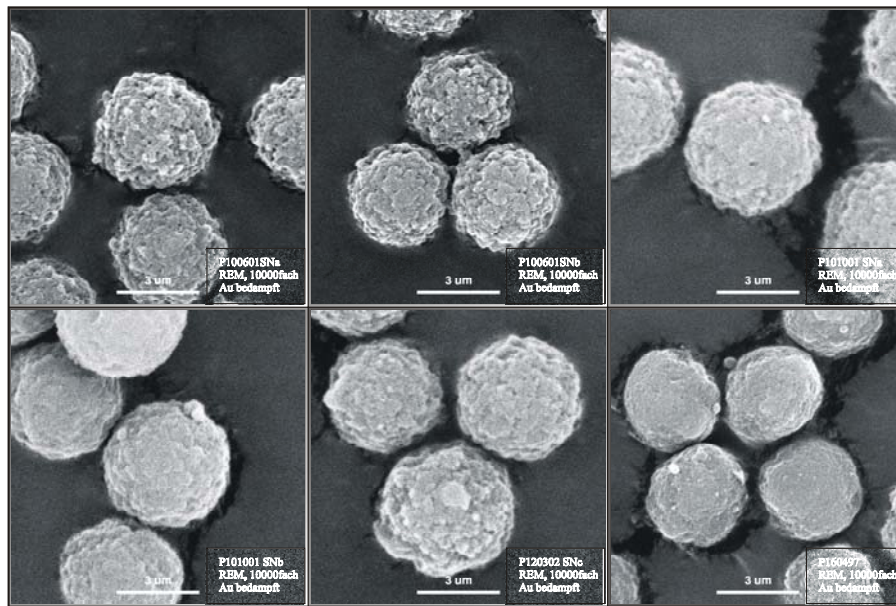
*Ergebnisse aus den SEC-Messungen der PS/DVB-Polymere, die von Schütze hergestellt wurden.*

Polymer	Porenvolumen $V_e$ [ml/g]	Mittlerer Porendurchmesser $\Phi_{50}$ [nm]
P100601 SNa	1,20	4,3
P100601 SNb	1,54	5,1
P101001 SNa	1,43	5,1
P101001 SNb	1,39	4,8
P120302 SNc	1,35	4,3

Man sieht, daß die Elutionsvolumina der einzelnen Chargen sehr ähnlich sind. Auch die mittleren Porendurchmesser schwanken nur wenig. Daraus kann man schließen, daß hier eine Möglichkeit gefunden wurde, reproduzierbare Chargen eines Grundpolymers für die Funktionalisierung zu Anionenaustauschern herzustellen.

Auch die REM-Aufnahmen dieser Polymere lassen die Ähnlichkeit der verschiedenen Chargen vermuten. Diese sind in Abbildung 4-4 dargestellt, wobei die Polymere P100601 SNa und P100601 SNb vermischt und zusammen aufgenommen wurden. Sie wurden auch als eine Charge zur Funktionalisierung herangezogen.





**Abbildung 4-3.**

REM-Aufnahmen der von Schütze nach verbesserter Rezeptur hergestellten PS/DVB-Polymere und eines von Köhler nach früherer Rezeptur synthetisierten PS/DVB-Copolymers.

Die fünf von Schütze synthetisierten Chargen zeigen in Größe und Aussehen vergleichbare kugelförmige Partikel, die eine strukturierte Oberfläche besitzen.

Ein weiteres im Rahmen dieser Arbeit verwendetes PS/DVB-Copolymer wurde von Köhler synthetisiert. Es handelt sich hier um eine Charge, bei der die organische Phase aus 43% DVB und der Verdünner aus 100% Toluol besteht. Es ist in seiner Rezeptur mit keinem anderen der verwendeten Polymere vergleichbar. Das Porenvolumen beträgt bei diesem Polymer 0,949 ml/g. Der mittlere Porendurchmesser  $\Phi_{50}$  berechnet sich zu 3,3 nm. Die REM-Aufnahme dieses Polymers ist zusammen mit den Polymeren von Schütze in Abbildung 4-3 dargestellt. Hier wird der Unterschied zu den neuen, optimierten Polymeren deutlich. Die Teilchen erscheinen im Vergleich zu den von Schütze hergestellten Chargen nicht sphärisch und lassen auch keine ausgeprägte Oberflächenstruktur erkennen.

### 4.1.2 PS/DVB/Methacrylat-Copolymere

Auch bei den Methacrylat-haltigen Polymeren kann man zwischen den von Füller und von Schütze hergestellten Polymeren unterscheiden.

Von Füller kam ein PS/DVB/EGDMA- und ein PS/DVB/GMA-Copolymer zum Einsatz. Für beide Polymere liegen keine Daten aus inversen SEC-Messungen vor. Sie können nur durch

ihre REM-Aufnahmen charakterisiert werden. Bei beiden enthielt die organische Phase bei der Polymerisation 43% Monomer. Dieses setzt sich wiederum aus 75% DVB und 25% Methacrylat zusammen. Das Verdünnungsgemisch bestand jeweils aus 75% Toluol und 25% n-Hexan.

Vergleichbar mit diesem Polymer ist auch das von Schütze hergestellte P220699 Sa. Dieses besitzt einen Monomeranteil von 43%, der sich wiederum in 75% DVB und 25% EGDMA aufteilt. Die Verdünnungszusammensetzung besteht aus 75% Toluol und 25% n-Hexan.

Die folgende Tabelle 4-5 zeigt die Zusammensetzung aller verwendeten PS/DVB/Methacrylat-Copolymere.

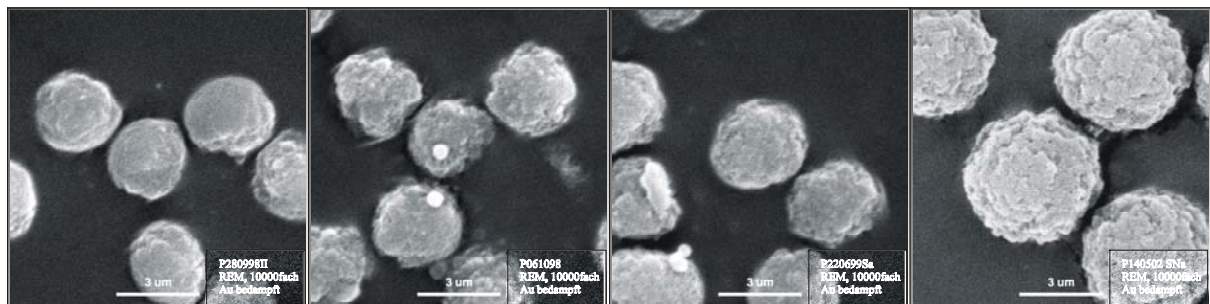
**Tabelle 4-5:**

*Zusammensetzung der organischen Phase aller PS/DVB/MA-Copolymere.*

Polymer	Anteil Monomer	Verdünnungszusammensetzung
P280998 II	43% (75% DVB, 25% EGDMA)	75% Toluol, 25% n-Hexan
P061098	43% (75% DVB, 25% GMA)	75% Toluol, 25% n-Hexan
P220699 Sa	43% (75% DVB, 25% EGDMA)	75% Toluol, 25% n-Hexan
P140502 SNa	33% (75% DVB, 25% EGDMA)	100% Toluol

Ein weiteres von Schütze synthetisiertes PS/DVB/EGDMA-Copolymer P140502 SNa wurde nach neueren Erkenntnissen zwar mit der gleichen Monomerzusammensetzung (75:25) aber mit nur einem Monomeranteil von 33% hergestellt. Der Verdünnung bei dieser Polymerisation bestand aus 100% Toluol. Auch war hier der Anteil der organischen Phase um 18% erhöht worden, wie es auch bei den optimierten PS/DVB-Copolymeren der Fall ist.

Die folgende Abbildung 4-4 zeigt REM-Aufnahmen aller verwendeten PS/DVB/Methacrylat-Copolymere.



**Abbildung 4-4.**

*REM-Aufnahmen aller im Rahmen dieser Arbeit verwendeten PS/DVB/Methacrylat-Copolymere.*

Die Polymere, bei denen der Verdünner aus Toluol und n-Hexan bestand, sind nicht richtig kugelförmig und die Porosität ist bei den drei ersten Chargen auch nicht sehr ausgeprägt. Bei der letzten Charge, bei der der Verdünner aus 100% Toluol bestand, sind die Polymerpartikel deutlich schöner in der Form und die Poren sind viel deutlicher ausgeprägt.

### **4.2 Kommerzielle Polymere**

Im folgenden Abschnitt sollen alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten kommerziellen Polymere vorgestellt werden. Dabei werden in Kapitel 4.2.1 zuerst kommerzielle PS/DVB-Copolymere betrachtet, die funktionalisiert oder zumindest selbst in Säulen gepackt wurden. Im folgenden Kapitel 4.2.2 sollen dann verwendete Anionenaustauschersäulen vorgestellt werden, wobei man hier zwischen Anreicherungsäulen und Säulen zur quantitativen Bestimmung unterscheiden kann.

#### **4.2.1 Kommerzielle PS/DVB-Copolymere, die funktionalisiert und/oder selbst gepackt wurden**

In der folgenden Tabelle 4-6 werden alle kommerziellen PS/DVB-Copolymere, die noch funktionalisiert bzw. zumindest noch in Säulen gepackt wurden, charakterisiert. Die Größe der Polymerteilchen wird hier in mesh angegeben. Dabei entsprechen 200-400 mesh einem Durchmesser der Teilchen von 63-150  $\mu\text{m}$ . Das Fluka Merrifield Polymer 63875 besitzt hingegen eine Größe von 16-50 mesh entsprechend einem Durchmesser der Teilchen von 500-1000  $\mu\text{m}$ . Die genannten Kapazitäten in meq sind mit den ansonsten in mMol oder  $\mu\text{Mol}$  angegebenen Werten vergleichbar und beziehen sich auch hier auf 1 g Polymer.

**Tabelle 4-6.**

*Charakteristika der verwendeten kommerziellen PS/DVB-Copolymere.*

Polymer	Größe / mesh	Quervernetzungs- grad	Funktionelle Gruppe	Kapazität
Bio-Beads S-X8	200-400	8 %	keine	keine
Bio-Beads S-X12	200-400	12 %	keine	keine
AG 1-X8	200-400	8 %	Trimethylamin	1,2 meq
AG 50W X-8	200-400	8 %	Sulfonsäure	1,7 meq
Fluka 63873	200-400	2 %	chloromethyliert	4,3 mMol Cl <sup>-</sup> /g
Fluka 63875	16-50	5,8 %	chloromethyliert	5,5 mMol Cl <sup>-</sup> /g

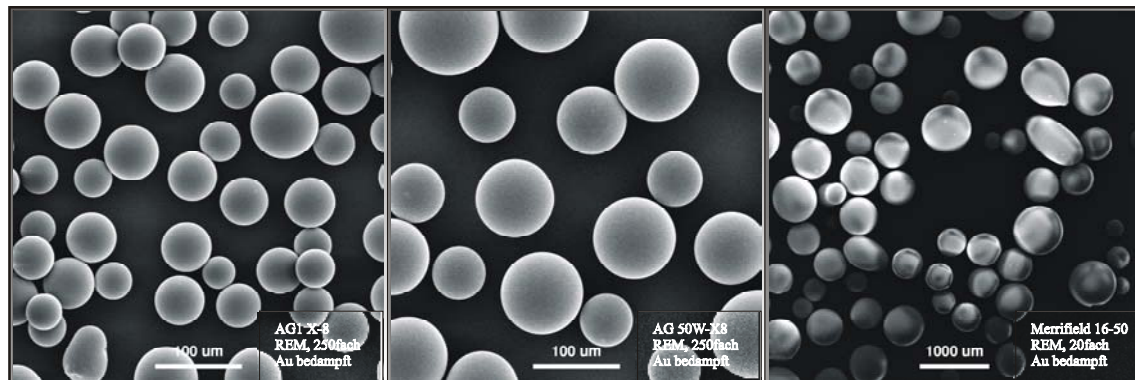
Bio-Beads S-X sind neutrale, poröse Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymere, die normalerweise in der Größenausschlußchromatographie als Säulenmaterial eingesetzt werden.

Bei den AG Polymeren handelt es sich um sogenannte „Analytical Grade Resins“ der Firma BioRad. AG1-X8 wird normalerweise aufgrund der relativ hohen Quervernetzung als Ionenaustauscher für kleine anorganische Anionen eingesetzt

Das AG 50W X-8 wird zur Trennung kleiner Peptide und Aminosäuren oder zur Entfernung von Kationen verwendet [BioRad, 2003].

Bei den beiden Polymeren der Firma Fluka handelt es sich um sogenannte „Merrifield-Polymere“, die sich in der Teilchengröße, dem Quervernetzungsgrad und der Belegung mit Chlorid unterscheiden [Fluka, 2003].

In der folgenden Abbildung 4-5 sind die REM-Aufnahmen von den beiden AG- und einem Merrifield-Polymer dargestellt. Man sieht deutlich, daß die Polymersphären so gut wie keine Porosität zeigen. Außerdem wird die breite Größenverteilung der kommerziellen Polymere sichtbar. Das seltsame Aussehen des Merrifield-Polymers im rechten Teil der Abbildung kommt durch Aufladung der Teilchen während der Aufnahme zustande.



**Abbildung 4-5.**  
*REM-Aufnahmen einiger kommerzieller Polymere*

### 4.2.2 Kommerzielle Anionenaustauscher-Säulen

In der unten stehenden Tabelle 4-7 werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten kommerziellen Anionenaustauscher-Säulen charakterisiert.

**Tabelle 4-7.**

*Charakterisierung der verwendeten kommerziellen Anionenaustauscher-Säulen.*

Säule	Polymer	Funktionelle Gruppe	Kapazität / Säule	Säulendimensionen Länge x ID
Ion-Pac AS10	DVB/EVB aggl.	Alkanolamin	170 µeq	200 x 4
Ion-Pac AS12A	DVB/EVB aggl.	Alkylamin	52 µeq	200 x 4
Ion-Pac TAC-2	PS/DVB	Quaternäre Ammoniumgruppen	3,4 µeq	35 x 3
ASupp5	Polyvinylalkohol	Quaternäre Ammoniumgruppen	38 µMol	100 x 4
ASupp5-CC	Polyvinylalkohol	Quaternäre Ammoniumgruppen	n.b.	25 x 4
ASupp9-CC	Polyvinylalkohol	Quaternäre Ammoniumgruppen	15,8 µMol	25 x 4

Bei allen Säulen der Firma Dionex (Ion-Pac AS10, AS12 und TAC-2) handelt es sich um agglomerierte Anionenaustauscher. Bei den beiden Säulen AS10 und AS12 besteht das Kernteilchen aus einem Divinylbenzol/Ethylvinylbenzol-Copolymer, während die TAC-2 auf einem PS/DVB-Copolymer beruht [Dionex, 1999].

Bei der Säule ASupp5 der Firma Metrohm handelt es sich um einen oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher. Die Kapazität dieser Trennsäule wurde selbst zu 40 µMol/Säule bestimmt, was sich sehr gut mit dem Literaturwert von 38 µMol/Säule deckt [Weiß und Jensen, 2003].

Bei den beiden Säulen ASupp5-CC und ASupp9-CC handelt es sich um selbst gepackte Anreicherungssäulen, die jedoch mit demselben Material wie Säule ASupp5 bzw. mit einem vergleichbaren, aber 9 µm großen Material gefüllt wurden, so daß sie auch an dieser Stelle charakterisiert werden.

Zum Abschluß sollen in Tabelle 4-8 die drei Anionenaustauscher-Säulen Ion-Pac AS10, AS12 und ASupp5 mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Eluenten, Flußraten und den daraus resultierenden Elutionsreihenfolgen dargestellt werden.

**Tabelle 4-8.**

*Elutionsreihenfolgen der drei Säulen Ion-Pac AS10, AS12 und ASupp5 mit den zugehörigen Eluenten und Flußraten.*

Säule	Eluent	Flußrate	Elutionsreihenfolge
Ion.Pac AS10	100 mMol NaOH	1,0 ml/Min	Fluorid – Nitrit – Chlorid – Sulfat – Phosphat – Bromid – Nitrat
Ion-Pac AS12	2,7 mMol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und 0,7 mMol NaHCO <sub>3</sub>	1,2 ml/Min	Fluorid – Bromat – Chlorid – Nitrit – Bromid – Nitrat – Sulfat – Phosphat
ASupp5	3,2 mMol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und 1,0 mMol NaHCO <sub>3</sub>	0,7 ml/Min	Fluorid – Chlorid – Nitrit – Bromid – Nitrat – Phosphat – Sulfat

## 5 Vergleich verschiedener Funktionalisierungs-Methoden

Im vorliegenden Kapitel werden die unterschiedlichen Funktionalisierungs-Methoden in verschiedenen Meßreihen verglichen. Dabei handelt es sich um

- Chloromethylierung
- Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid
- Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromalkan
- Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten
- Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen.

Die verwendeten Polymere sind nach der verbesserten Vorschrift hergestellt. Die Porenvolumina der beiden Chargen sind wie in Kapitel 4 betrachtet fast identisch. Mehrmaliges Funktionalisieren desselben Polymers nach derselben Funktionalisierungsvorschrift liefert in ihrer Kapazität vergleichbare Anionenaustauscher, so daß die in diesem Kapitel festzustellenden Unterschiede aus der Art der Funktionalisierung und nicht aus Unterschieden der Polymerchargen resultieren.

Um diese unterschiedlich funktionalisierten Anionenaustauscher miteinander vergleichen zu können, wurden sie in mehreren Meßreihen mit verschiedenen Eluenten betrieben. Dabei wurden die Retentionszeiten und -faktoren der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Sulfat und Phosphat betrachtet, sowie die Peaksymmetrie und die Anzahl der theoretischen bzw. effektiven Trennstufen. Im Vergleich zu den so erhaltenen Werten wurde jeweils eine weitere Meßreihe durchgeführt, in der den Eluenten 0,1 mMol/l Perchlorsäure zugesetzt wurde. Diese erwies sich in früheren Arbeiten als effektiver Eluent für einige Anionen [Nowak, 1999]. Dieser fand heraus, daß das wenig hydratisierte Perchlorat besonders ähnliche Anionen wie Nitrat beeinflusst, was auch am Ende dieses Kapitels noch einmal näher betrachtet werden soll. Durch Auswertung aller so erhaltenen Werte sollen die Unterschiede der einzelnen Austauschermaterialien deutlich werden. Welchen Einfluß haben die unterschiedlichen Arten der Funktionalisierung auf die chromatographischen Eigenschaften? Wie verhalten sich die verschiedenen Amine? Wie reagiert jede Kombination aus Funktionalisierung und Amin? Ziel dieser Untersuchungen ist es, im Voraus die Eigenschaften einer Säule zu kennen und somit für ein bestehendes Analysenproblem die passende Säule aussuchen zu können. Die so gewonnenen Erkenntnisse werden dann in

Kapitel 7 in einer realen Applikation, nämlich der Bestimmung anionischer Verunreinigungen in konzentrierter hochreiner Salpetersäure, nutzbringend umgesetzt.

In Abschnitt 5.1 werden nur die mit dem polaren Amin TEA funktionalisierten Säulen betrachtet. Sie zeigen je nach Funktionalisierungs-Methode sehr unterschiedliche Kapazitäten. Die Werte der Friedel-Craft-alkylierten Säulen liegen mit ca. 120  $\mu\text{Mol/g}$  in einem mit kommerziellen Säulen vergleichbaren Größenbereich. Um einen direkten Vergleich mit diesen kommerziellen Säulen zu erhalten, wurden die eigenen Säulen mit einem Carbonat-/Hydrogencarbonat-Eluenten (3,2 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1,0 mMol/l  $\text{NaHCO}_3$ ) getestet, der auch bei kommerziellen Produkten zum Einsatz kommt. Zusätzlich wurden sie jedoch in einer zweiten Meßreihe mit einem Zusatz von 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$  vermessen.

Die mit DEMA funktionalisierten Anionenaustauscher wurden, wie in Kapitel 5.2 dargestellt, alle mit einem Natronlauge-Eluenten (0,1 Mol/l  $\text{NaOH}$ ) getestet. Das Augenmerk lag hier auf den Anionen Chlorid, Sulfat und Phosphat. Ebenso wurde die Retentionszeit von Nitrat, so weit sie im Rahmen der Messungen festgestellt werden konnte, betrachtet. Jedoch konnte diese nur bei wenigen Säulen bestimmt werden, da die Retentionszeit im Verhältnis zu den anderen betrachteten Anionen sehr lang ist. Dadurch ergaben sich Probleme mit der Kapazität des verwendeten Suppressors, d.h. die Eigenleitfähigkeit des Eluenten konnte nicht länger unterdrückt werden und die Basislinie verlies den meßbaren Bereich, so daß keine Datenaufnahme mehr möglich war. Damit können diese Säulen auch für einen Einsatz als Trennsäule in System 1, wie sie in Kapitel 7 verwendet wird, in Betracht gezogen werden. Zum Vergleich wurden dieselben Messungen auch an einer TEA-Säule durchgeführt.

Im Abschnitt 5.3 werden dann alle Funktionalisierungs-Methoden und alle eingesetzten Amine mit demgleichen Eluenten (15 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) mit und ohne Zusatz von  $\text{HClO}_4$  als Modifier getestet. Es ergibt sich eine umfangreiche Testreihe, die insgesamt 18 unterschiedliche Säulen umfaßt. Die Retentionszeiten und -faktoren der einzelnen Anionenaustauscher mit und ohne Modifier werden ebenso betrachtet wie eine mögliche Änderung der Elutionsreihenfolge. Abschließend soll der Einfluß der Perchlorsäure als Eluent-Zusatz beschrieben werden und eine Erklärung dieses Phänomens versucht werden. Dazu werden verschiedene Größen wie z.B. Ionenradius, Ionenpotential, Freie Enthalpie der Solvation oder Hydratisierungsenthalpien herangezogen.



### 5.1 Charakterisierung verschiedener TEA-Säulen mit einem Carbonat-/Hydrogencarbonat-Eluenten

In dieser Meßreihe wurden fünf mit dem polaren Amin TEA funktionalisierte Anionenaustauscher mit einem Carbonat-/Hydrogencarbonat-Eluenten (3,2 mMol/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1,0 mMol/l NaHCO<sub>3</sub>) an einer 761 Compact IC der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) mit einer Flußrate von 1ml/min getestet. Das Injektionsvolumen betrug 20 µl. Dazu wurden jeweils die acht Standardanionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat als 10 ppm-Einzelstandards, als Multi-Standards mit jeweils vier oder allen Anionen mehrmals injiziert.

In einer weiteren Meßreihe wurden dieselben Säulen mit leicht geänderter mobiler Phase getestet. Dem Carbonat-/Hydrogencarbonat-Eluenten wurde als Modifier 0,1 mMol/l HClO<sub>4</sub> zugesetzt.

Zu Beginn sollen jedoch die einzelnen Anionenaustauscher kurz beschrieben und durch die Art ihrer Herstellung (Funktionalisierungs-Methode) und ihre Kapazität charakterisiert werden. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 5-1 dargestellt.

**Tabelle 5-1.**

*Charakteristika der fünf verschiedenen TEA-Säulen, die in diesem Abschnitt getestet wurden.*

Säule	Polymer	Funktionalisierungs-Methode	Kapazität [µMol/g]
A100701I	P100601	Chloromethylierung	411
A14080I	P101001SNb	Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid	12
A030801	P100601	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan	6,4
A100402II	P101001 SNb	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen	118
A240202I	P101001 SNb	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten	127

Es zeigt sich, daß die Kapazitäten der mittels Friedel-Crafts-Acylierung bzw. Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan hergestellten Anionenaustauscher nur sehr gering sind. Deshalb macht es wenig Sinn die daraus erhaltenen Werte in die Auswertung mit einzubeziehen. Die Kapazitäten der mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen

bzw. 5-Brom-1-penten gewonnen Anionenaustauscher liegen in der gleichen Größenordnung. Sie unterscheiden sich nur in der Kettenlänge des Spacers, der beim Einsatz des Hexens um ein C-Atom länger ist. Die vergleichbar hohe Kapazität ist aber auch ein Indiz für die gute Reproduzierbarkeit dieser Funktionalisierungs-Methode. Die mit Abstand höchste Kapazität zeigt jedoch das chloromethylierte Material mit über 400  $\mu\text{Mol/g}$ .

In der folgenden Tabelle 5-2 sind die Brutto- und Nettoretentionszeiten, sowie die Retentionsfaktoren aller untersuchten Säulen bei Messung mit einer Eluent-Zusammensetzung aus 3,2 mMol/l Natriumcarbonat und 1,0 mMol/l Natriumhydrogencarbonat dargestellt. Die angegebenen Werte wurden aus den Einzelstandard-Messungen gemittelt.

**Tabelle 5-2.**

*Brutto- und Nettoretentionszeiten, sowie Retentionsfaktoren der einzelnen Anionen für die fünf vermessenen Säulen mit einem Carbonat-/Hydrogencarbonat-Eluenten bestehend aus 3,2 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1,0 mMol/l  $\text{NaHCO}_3$ . \* bedeutet, daß für Säule A030802 keine Retentionszeiten gemessen werden konnten, da es sich bei der geringen Kapazität nicht um einen Anionenaustauscher handelt und somit auch nicht von einer Retention der Anionen auf der Säule gesprochen werden kann.*

	A100701I			A140802I			A030802		
	$t_R$	$t_S$	k	$t_R$	$t_S$	k	$t_R$	$t_S$	k
Fluorid	3,19	2,09	1,90	1,43	0,24	0,20	1,05	*	*
Chlorid	11,49	10,39	9,45	1,62	0,43	0,36	1,03	*	*
Bromid	51,64	50,54	45,95	2,09	0,90	0,76	1,04	*	*
Bromat	32,09	30,99	28,17	1,94	0,75	0,63	1,05	*	*
Nitrit	26,72	25,62	23,29	1,92	0,73	0,61	1,05	*	*
Nitrat	88,19	87,09	79,17	2,56	1,37	1,15	1,07	*	*
Sulfat	43,62	42,52	38,65	1,73	0,54	0,47	0,98	*	*
Phosphat	67,62	66,52	60,47	1,72	0,53	0,45	0,98	*	*

	A100402II			A240202I		
	$t_R$	$t_S$	k	$t_R$	$t_S$	k
Fluorid	2,27	1,18	1,08	2,36	1,27	1,17
Chlorid	3,96	2,87	2,63	4,08	2,99	2,74
Bromid	10,95	9,86	9,05	9,76	8,67	7,95
Bromat	9,82	8,73	8,01	8,82	7,73	7,09
Nitrit	7,74	6,65	6,10	7,13	6,04	5,54
Nitrat	22,08	20,99	19,26	16,97	15,88	14,57
Sulfat	13,89	12,80	11,74	15,70	14,61	13,40
Phosphat	16,60	15,51	14,23	18,59	17,50	16,06

Die beiden mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit Alken funktionalisierten Anionenaustauscher, die sich wie oben beschrieben nur durch die Länge des Spacers unterscheiden, zeigen sehr ähnliche Retentionszeiten für die einzelnen Anionen. Dies ist aufgrund der Ähnlichkeit der Materialien und der Kapazitäten auch zu erwarten. Bei der mittels Friedel-Crafts-Acylierung hergestellten Säule werden die mehrwertigen Anionen Sulfat und Phosphat vor den meisten einwertigen eluiert. Bei der chloromethylierten Säule liegt Nitrat wie meist am Ende des Chromatogramms.

Die Säule A100701I, die über eine 3-4fach höhere Kapazität verfügt, zeigt wie erwartet auch die längsten Retentionszeiten. Der Zeitaufwand für diese Trennung ist mit fast 90 Minuten für eine „wirtschaftliche“ Chromatographie zu hoch. Doch mit steigender Retentionszeit verbreitern sich auch die Peaks, so daß sich chromatographische Parameter, wie z.B. die Trennstufenhöhe  $H$ , in deren Berechnung die Basisbreite oder Breite des Peaks in halber Höhe eingehen, verschlechtern. Jedoch sollte es durch Anpassung des Eluenten möglich sein, die Gesamtlaufzeit der Trennung deutlich zu reduzieren und somit zu einer schnellen und effektiven Chromatographie zu gelangen.

Im zweiten Teil dieser Meßreihe wurden nun alle Anionenaustauscher mit einem Eluenten bestehend aus 3,2 mMol/l Natriumcarbonat, 1,0 mMol/l Natriumhydrogencarbonat und 0,1 mMol/l Perchlorsäure gemessen. Durch den Zusatz an Perchlorsäure erhöht sich die gemessene Grundleitfähigkeit deutlich ( von 25 auf ca. 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), da Perchlorsäure nicht suppressiert werden kann. Die Brutto- und Nettoretentionszeiten sowie die Retentionsfaktoren dieser Messungen sind in Tabelle 5-3 auf der folgenden Seite dargestellt. Auch hier sind die

Werte für die beiden mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan und Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid hergestellten Anionenaustauscher mitaufgeführt, jedoch sollen sie in der folgenden Auswertung nicht weiter betrachtet werden.

**Tabelle 5-3.**

*Brutto- und Netto-retentionszeiten, sowie Retentionsfaktoren aller Anionen für die fünf getesteten Säulen mit einem Carbonat-/Hydrogencarbonat-/Perchlorsäure-Eluenten bestehend aus 3,2 mMol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,0 mMol NaHCO<sub>3</sub> und 0,1 mMol HClO<sub>4</sub>. \* bedeutet, daß für Säule A030802 aufgrund der sehr niedrigen Kapazität, die daraus schließen läßt, daß es sich nicht um einen Anionenaustauscher handelt, nicht von Retention bei den einzelnen Anionen gesprochen werden kann.*

	A100701I			A140802I			A030802		
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k
Fluorid	3,19	2,09	1,90	1,36	0,17	0,14	1,05	-0,18	*
Chlorid	10,45	9,35	8,50	1,47	0,29	0,25	1,04	-0,18	*
Bromid	37,06	35,96	32,69	1,71	0,52	0,44	1,05	-0,16	*
Bromat	20,65	19,55	17,77	1,61	0,43	0,36	1,06	-0,15	*
Nitrit	16,36	15,26	13,87	1,63	0,44	0,37	1,06	-0,16	*
Nitrat	23,61	22,51	20,47	1,88	0,70	0,59	1,05	-0,16	*
Sulfat	38,63	37,53	34,12	1,53	0,35	0,30	0,98	-0,23	*
Phosphat	57,35	56,25	51,14	1,53	0,34	0,29	1,06	-0,15	*

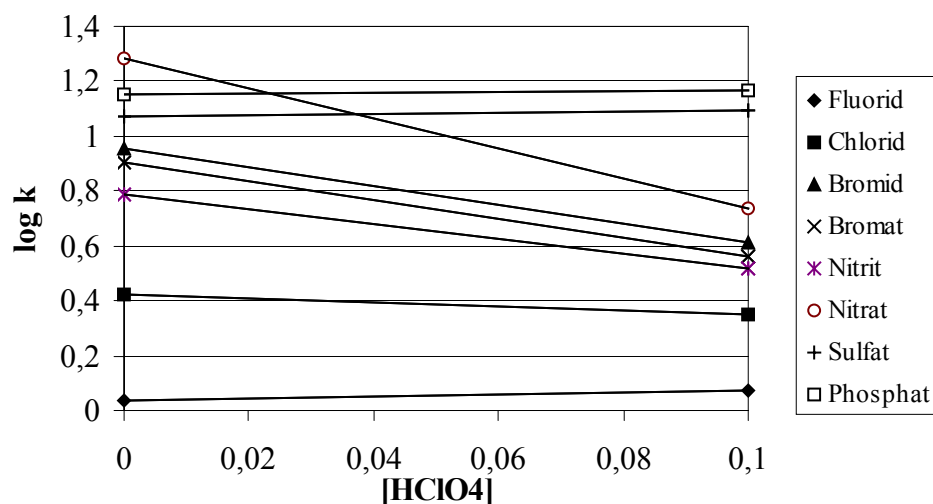
  

	A100402II			A240202I		
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k
Fluorid	2,26	1,22	1,08	2,38	1,36	1,17
Chlorid	3,38	2,34	2,63	3,60	2,58	2,53
Bromid	5,31	4,27	9,05	5,90	4,88	4,78
Bromat	4,82	3,78	8,01	5,28	4,26	4,18
Nitrit	4,48	3,44	6,10	4,92	3,90	3,82
Nitrat	6,73	5,69	5,47	7,54	6,52	6,39
Sulfat	13,97	12,93	11,74	15,45	14,43	13,40
Phosphat	16,31	15,27	14,23	18,91	17,89	16,06

Für die übrigen Anionenaustauscher, die höhere Kapazitäten zeigen, werden die Retentionszeiten der einzelnen Anionen mehr oder weniger ausgeprägt verkürzt. Wiederum zeigen die beiden durch Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Alken hergestellten Säulen dieselbe Retentionsreihenfolge und sehr ähnliche Retentionszeiten. Hier schiebt sich das einwertige Nitrat vor die beiden mehrwertigen Anionen Sulfat und Phosphat, die jetzt beide

am Ende des Chromatogramms liegen. Die Laufzeit des Chromatogramms der chloromethylierten Säule hat sich deutlich verringert, ist jedoch für eine schnelle und effektive Trennung immer noch zu lang. Hier schiebt sich das Nitrat ganz deutlich nach vorne, noch vor Bromid und auch hier liegen die beiden mehrwertigen Anionen nun am Ende des Chromatogramms. Anders bei der mittels Friedel-Crafts-Acylierung hergestellten Säule, bei der sich die Elutionsreihenfolge durch den Zusatz von Perchlorsäure nicht verändert.

Die Beeinflussung durch den Zusatz von Perchlorsäure soll im Folgenden für die einzelnen Säulen und damit auch für die einzelnen Arten der Funktionalisierung näher betrachtet werden. Dazu wurde eine der in der Chromatographie üblichen Darstellung des Logarithmus der Eluentkonzentration gegen den log k-Wert ähnliche Auftragung gewählt. Da es nicht möglich ist, den Logarithmus der Eluentkonzentration aufzutragen, da die Konzentration der Perchlorsäure in der ersten Meßreihe 0 ist, wurde die Konzentration der Perchlorsäure im Eluenten gegen den log-k-Wert der einzelnen Anionen aufgetragen. Zur Auswertung wurde durch die jeweils erhaltenen zwei Meßpunkte für jedes Anion eine Gerade gelegt und die Steigung und der Achsenabschnitt der Geradengleichung für jeden Analyten betrachtet



**Abbildung 5-1.**

Darstellung zur Auswertung der Meßergebnisse. Dazu wurde die Konzentration an Perchlorsäure (0 bzw. 0,1 mMol/l) gegen den log k-Wert der einzelnen Anionen aufgetragen.

Diese Art der Abbildung leitet sich vom Retentionsmodell für einen monoanionischen Eluenten ab. Für die hier betrachteten Messungen wird somit eine Vereinfachung gemacht, da

der Carbonat-Anteil des Eluenten hier vernachlässigt wird. Zugrunde liegt diesem vereinfachten Modell die folgende Formel

$$\log k = -s * \log[c_E] + const \quad [\text{Stahlberg, 1999}]$$

Damit ergibt sich die Steigung  $s$  aus obiger Art der Auftragung zum Verhältnis der Ladungen von Analyt und Eluent, die auch als effektive Ladung bezeichnet wird.

Betrachtet man die Veränderungen für Säule A100402II, so fällt auf, daß die Steigung bei den beiden Anionen Phosphat und Sulfat, sowie für das einwertige Fluorid leicht positiv ist. Für Chlorid erhält man eine leicht negative Steigung. Doch bei den anderen einwertigen Anionen ist die negative Steigung viel deutlicher ausgeprägt. Ähnlich verhält sich auch die Säule A240402I, die sich nur in der Spacerlänge von obiger Säule unterscheidet. Die folgende Tabelle 5-4 führt für alle acht Anionen die Geradensteigungen und die Achsenabschnitte aller drei Funktionalisierungen auf.

**Tabelle 5-4.**

*Geradensteigungen und Achsenabschnitte aller Anionen für die drei Funktionalisierungen Chloromethylierung, Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen und Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten. Dabei bedeutet n.b., daß die Werte aufgrund fehlender Meßergebnisse nicht berechnet werden konnten.*

	A100701I		A100402II Friedel-Crafts-		A240402I Friedel-Crafts-	
	Chloromethylierung		Alkylierung mit Hexen		Alkylierung mit Penten	
	Steigung	Achsenab.	Steigung	Achsenab.	Steigung	Achsenab.
Fluorid	±0	0,28	+0,36	0,03	±0	0,07
Chlorid	-0,46	0,98	-0,68	0,42	-0,35	0,44
Bromid	-1,48	1,66	-3,43	0,96	-2,21	0,90
Bromat	-2,00	1,45	-3,43	0,90	-2,29	0,85
Nitrit	-2,25	1,37	-2,66	0,79	-1,61	0,74
Nitrat	-5,88	1,90	-5,47	1,28	-3,58	1,16
Sulfat	-0,54	1,59	+0,25	1,07	+0,24	1,13
Phosphat	-0,73	1,78	+0,14	1,15	+0,38	1,21

Für die chloromethylierte Säule A100701I ergibt sich keine Steigung für Fluorid. Chlorid, Sulfat und Phosphat zeigen eine sehr geringe negative Steigung. Die beiden Anionen Bromat und Nitrit zeigen eine deutlich negative Steigung, deren Wert ungefähr gleich ist, während

derjenige für Bromid leicht darunter liegt. Auch bei dieser Säule ist der Wert der negativen Steigung für das Anion Nitrat wieder am größten. Insgesamt gesehen, sind die Werte für alle drei Säulen aber sehr ähnlich.

Die Achsenabschnitte entsprechen dem Faktor „C“ aus der oben für einen monoanionischen Eluenten aufgestellten Formel. In ihm sind verschiedene Größen wie Kapazität der Säule, Gleichgewichtskonstante und Phasenvolumenverhältnis enthalten. Betrachtet man die Achsenabschnitte, so ergeben sich wiederum für die beiden mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Alken hergestellten Säulen sehr ähnliche Werte. Vergleicht man sie mit der chloromethylierten Säule, so liegen die Werte der letzteren für alle Anionen leicht höher. Dies ist aufgrund der viel höheren Kapazität dieser Säule auch zu erwarten. Da aber hier nur zwei Arten der Funktionalisierung zur Auswertung kamen, soll eine ausführlichere Behandlung des Achsenabschnittes auf Kapitel 5.3 verschoben werden.

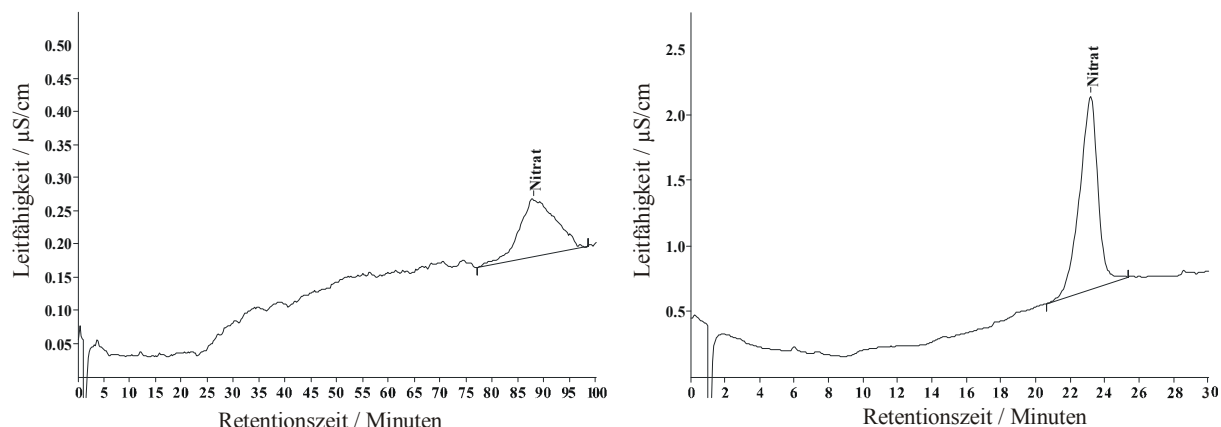
Den Einfluß der Perchlorsäure als Modifier kann man auch an der chromatographischen Effizienz der Säule erkennen. Sie soll hier durch die beiden Parameter Asymmetrie der Peaks und die Zahl der theoretischen Böden pro Meter (TP/m) verdeutlicht werden. In der folgenden Tabelle 5-5 sind diese Werte beispielhaft für den Nitratpeak der chloromethylierten Säule dargestellt. Dabei fällt v.a. auf, daß die Zahl der theoretischen Böden hier durch Zusatz von Perchlorsäure mehr als verdreifacht werden konnte.

**Tabelle 5-5.**

*Asymmetrie und Zahl der theoretischen Böden für den Nitratpeak bei unterschiedlicher Eluentzusammensetzung (Säule A100701I).*

A100701I	Asymmetrie	TP/m
Ohne HClO <sub>4</sub>	1,2	5800
Mit HClO <sub>4</sub>	0,7	19000

Die Unterschiede können auch in der Darstellung der Chromatogramme in Abbildung 5-2 nachvollzogen werden.



**Abbildung 5-2.**

Vergleich der Chromatogramme des Anions Nitrat mit unterschiedlicher Eluent-Zusammensetzung (Säule A100701I; links ohne und rechts mit  $\text{HClO}_4$ ).

In der folgenden Tabelle 5-6 und der darauf folgenden Abbildung 5-3 sind die Veränderungen bei der mittels Friedel-Crafts-Alkylierung hergestellten Säule A240202I am Beispiel des Anions Bromid dargestellt. Dabei fällt v.a. auf, daß die Zahl der theoretischen Böden hier durch Zusatz von Perchlorsäure fast verzehnfacht werden konnte.

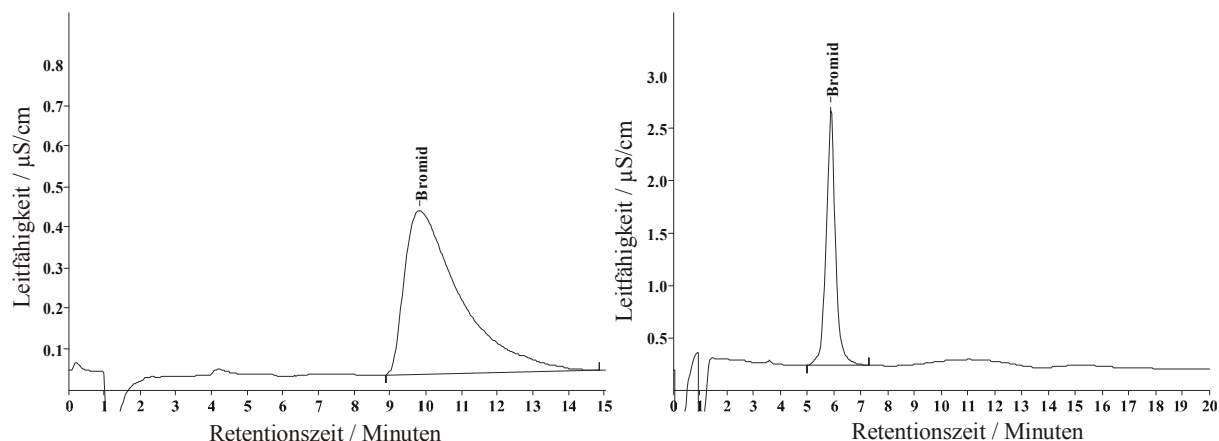
**Tabelle 5-6.**

Asymmetrie und Zahl der theoretischen Böden für den Bromidpeak bei unterschiedlicher Eluent-Zusammensetzung (Säule A240202I Friedel-Crafts-Alkylierung mit Penten).

A240202I	Asymmetrie	TP/m
Ohne $\text{HClO}_4$	4,2	1500
Mit $\text{HClO}_4$	1,0	11500

Zur Veranschaulichung obiger Daten werden in der folgenden Abbildung 5-3 die beiden Chromatogramme miteinander verglichen.





**Abbildung 5-3.**

*Vergleich der Chromatogramme des Anions Bromid bei unterschiedlicher Eluent-Zusammensetzung (Säule A2402021; ohne und mit Perchlorsäure-Zusatz).*

Betrachtet man die verschiedenen Funktionalisierungs-Methoden, deren Ergebnisse sich im Rahmen dieser Meßreihe auswerten lassen, also Chloromethylierung und Friedel-Crafts-Alkylierung mit Hexen bzw. Penten, so zeigt sich, daß ein Zusatz von 0,1 mMol/l Perchlorsäure zum Eluenten fast ausnahmslos eine Verbesserung der chromatographischen Effizienz ausgedrückt durch die beiden Variablen Asymmetrie der Peaks und Zahl der theoretischen Böden pro Meter zur Folge hat. Das bei fast allen Peaks auftretende Tailing beim reinen Carbonat-/Hydrogencarbonat-Eluenten wurde durch Zusatz von  $\text{HClO}_4$  signifikant gemildert oder behoben. Alle entsprechenden Ergebnisse sind abschließend in Tabelle 5-7 dargestellt. „Ohne“ bedeutet dabei, daß der Eluent aus 3,2 mMol/l Natriumcarbonat und 1,0 mMol/l Natriumhydrogencarbonat bestand. Bei den Eintragungen in den Zeilen „Mit“ wurde dem Eluenten 0,1 mMol/l Perchlorsäure zugesetzt.

**Tabelle 5-7.**

Werte für Asymmetrie und TP/m der einzelnen Anionen für Anionenaustauscher A100701I, A100402II und A240202I gemittelt aus mehreren Meßreihen.

		A100701I Chlorom.		A100402II F-C-Alk.		A240202I F-C-Alk.	
Zusatz $\text{ClO}_4^-$				Hexen		Penten	
		Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m
Fluorid	Ohne	0,8	15.000	1,5	17.000	1,3	10.000
	Mit	0,8	15.000	1,6	15.000	1,1	16.000
Chlorid	Ohne	1,9	8.500	2,8	8.000	2,5	8.000
	Mit	0,6	16.000	1,8	19.000	0,8	16.000
Bromid	Ohne	2,5	4.000	4,0	1.400	4,2	1.500
	Mit	0,7	18.000	1,9	13.000	1,0	11.000
Bromat	Ohne	2,7	2.500	3,0	1.000	2,4	1.600
	Mit	0,8	16.000	2,0	10.000	1,2	10.000
Nitrit	Ohne	2,8	4.000	4,2	1.500	4,2	2.000
	Mit	1,5	7.000	2,2	12.000	1,0	12.000
Nitrat	Ohne	1,5	6.000	1,5	2.000	4,0	1.000
	Mit	0,7	20.000	2,4	10.000	1,1	11.000
Phosphat	Ohne	0,6	19.000	1,4	20.000	1,3	15.000
	Mit	0,5	25.000	2,0	15.000	0,7	18.000
Sulfat	Ohne	0,6	18.000	1,3	25.000	1,2	15.000
	Mit	0,5	19.000	1,9	18.000	0,8	20.000

Betrachtet man die Asymmetrie der Peaks, so fällt bei der chloromethylierten Säule auf, daß sich die Werte alle verkleinern und bei der Meßreihe mit Perchlorsäurezusatz fast alle Peaks ein Fronting aufweisen. Sehr gute Werte erhält man für Säule A240202I (Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten). Hier findet man fast überall ideale Gauß-Peaks (Asymmetrie ist 1). Vergleicht man die Änderungen für die Zahl der theoretischen Böden pro Meter für diese drei Säulen, so zeigen sich durch Zusatz von Perchlorsäure deutlich höhere Werte, so daß für alle Anionen hier zwischen 10.000 und 25.000 theoretische Böden pro Meter erreicht werden können. Damit sind die hier für die Säulen gefundenen Werte durchaus mit kommerziellen Säulen wie Phenomenex StarIon A300 oder Dionex IonPac AS12 vergleichbar. Ferner kann man für alle drei Anionenaustauscher feststellen, daß sich die Werte bei Fluorid, Sulfat und Phosphat durch Addition von Perchlorsäure zum Eluenten nicht deutlich verändern. Diese zeigten auch bei der Geradensteigung die geringsten Änderungen,

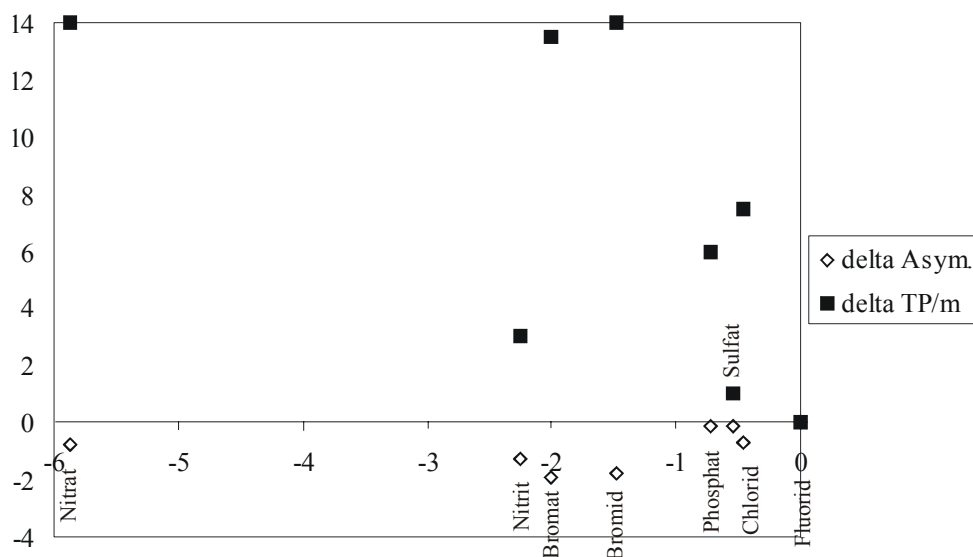
so daß man vermuten kann, daß hier keine Beeinflussung stattfindet. Eine ausführlichere Betrachtung dieser Phänomene sowie eine Erklärung des Einflusses der Perchlorsäure soll in Kapitel 5.3 folgen.

Bei den Werten in obiger Tabelle ist zu beachten, daß Asymmetrie der Peaks und Zahl der theoretischen Böden durch Einbeziehung unterschiedlicher Peak-Parameter berechnet wurden. Die Zahl der theoretischen Böden berechnet sich aus der Retentionszeit, der Peakhöhe und –fläche. Zur Berechnung der Asymmetrie wurde die Breite des Peaks hinter der Retentionszeit durch diejenige vor der Retentionszeit dividiert und mit 10% multipliziert. Die beiden Formeln sollen im folgenden noch einmal dargestellt werden.

$$TP / m = 2\pi \left( \frac{t_R * h}{a} \right)^2 \quad \text{bzw.} \quad Asym = \frac{Breite_{nach}}{Breite_{vor}} * 10\%$$

Betrachtet man jedoch die Änderungen in der Asymmetrie der Peaks und der Zahl der theoretischen Böden im Vergleich zu der Änderung des log k-Wertes, so ergeben sich für die drei Arten der Funktionalisierung die folgenden graphischen Auswertungen.

Für die Chloromethylierung ergibt sich bei der Auftragung der Änderung des log k-Wertes gegen die Änderung der Asymmetrie bzw. die Änderung in der Zahl der theoretischen Böden in Tausend die in der unten stehenden Abbildung 5-4 dargestellten Graphen.



**Abbildung 5-4.**

Auftragung der Änderung des  $\log k$ -Wertes gegen die Änderungen der Asymmetrie und der theoretischen Trennstufenzahlen in Tausend für die chloromethylierte TEA-Säule.

Es fällt auf, daß je größer der Betrag der Änderung in der Asymmetrie ist, um so größer ist die Änderung in der Zahl der theoretischen Böden. Somit besteht hier ein durch obige Graphik verdeutlichter Zusammenhang.

Trägt man für die beiden anderen in diesem Abschnitt betrachteten Säulen A100402II und A240402I ebenfalls die Änderung des  $\log k$ -Wertes gegen die Änderung der Asymmetrie und der Zahl der theoretischen Böden in Tausend auf, so fällt auch hier auf, je weiter der Wert für die Änderung der Asymmetrie im Negativen liegt, um so größer ist die Änderung in der Zahl der theoretischen Böden. Erhöht sich der Wert für die Asymmetrie des Peaks durch Zugabe von Perchlorsäure, so wird die Anzahl der theoretischen Böden geringer.

## 5.2 Messungen verschiedener DEMA-Säulen mit einem Natronlauge-Eluenten

Die mit DEMA funktionalisierten Anionenaustauscher (siehe Tabelle 5-8) wurden mit einem Natronlauge-Eluenten (0,1 Mol/l NaOH) mit einer Flußrate von 1 ml/min an einer modularen IC der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) getestet. Das Injektionsvolumen betrug 200 µl. Es wurden jeweils 10 ppm-Einzelstandards der Anionen Chlorid, Sulfat, Phosphat und Nitrat bzw. Multistandards, die die angegebenen Anionen in unterschiedlichen Konzentrationen enthielten, injiziert. Dabei lag das Augenmerk dieser Messungen auf einer Eignung dieser

Säulen zum Einsatz als Trennsäule in System 1, wie sie im Kapitel 7 beschrieben wird. Dazu ist es wichtig, daß die Peaks der drei Anionen Chlorid, Sulfat und Phosphat am Anfang sehr nahe beieinander liegen und der Nitratpeak sich am Ende des Chromatogramms möglichst weit entfernt von den anderen befindet.

**Tabelle 5-8.**

*Charakteristika aller mit DEMA aminierten Anionenaustauscher.*

Säule	Polymer	Funktionalisierung	Kapazität [ $\mu\text{Mol/g}$ ]
A150802II	P100601	Chloromethylierung	613
A140802II	P101001SNb	Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid	135
A210802I	P100601	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan	5,7
A270302	P101001 SNb	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen	595
A100402I	P101001SNb	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten	611

Es zeigt sich, daß für den mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan hergestellten Anionenaustauscher wie schon bei der Aminierung mit TEA nur eine sehr geringe Kapazität erreicht wird und er deshalb nicht in die Betrachtungen dieses Abschnittes miteinbezogen wird. Die aus der Friedel-Crafts-Acylierung resultierende Säule zeigt jedoch mit 135  $\mu\text{Mol/g}$  eine im Vergleich zur TEA-Säule relativ hohe Kapazität. Die durch Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Bromalken hergestellten Anionenaustauscher zeigen auch hier sehr ähnliche Kapazitäten (595 und 611  $\mu\text{Mol/g}$ ). Die chloromethylierte Säule A150802II besitzt wiederum die höchste Kapazität (613  $\mu\text{Mol/g}$ ), die aber mit A270302 und A100402I vergleichbar ist.

Das Ergebnis der Meßreihen ist in Tabelle 5-9 dargestellt. Dort finden sich die Brutto- und Nettoretentionszeiten ( $t_R$  und  $t_S$ ), sowie die Retentionsfaktoren  $k$  der drei Anionen Chlorid, Sulfat und Phosphat für die sechs getesteten Säulen. Zu beachten ist, daß es sich bei der Säule A100701I um eine mit TEA aminierte Säule handelt, die bereits in Kapitel 5.1 charakterisiert wurde

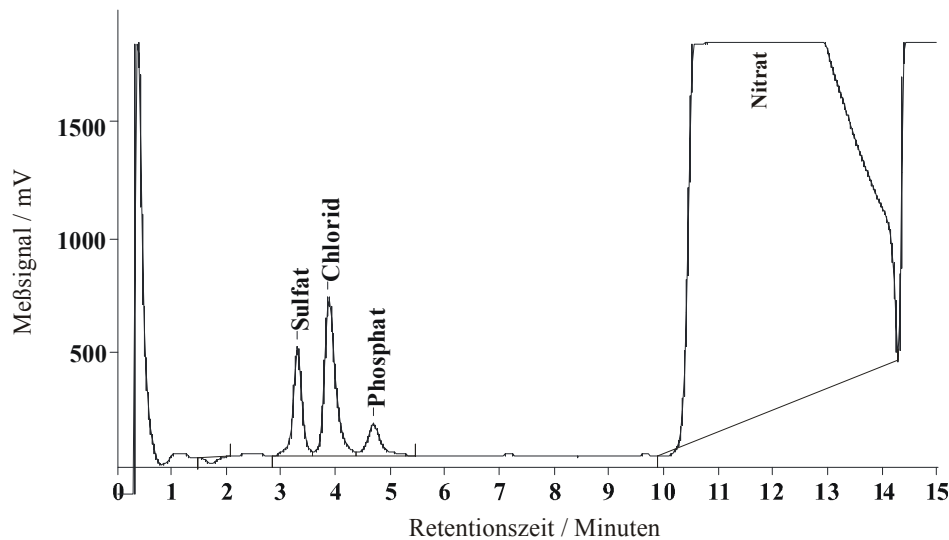
Die Elutionsreihenfolge ist bei allen mittels Friedel-Crafts-Reaktionen hergestellten Säulen Sulfat vor Chlorid und Phosphat. Bei dem chloromethylierten Anionenaustauscher jedoch eluiert Sulfat vor Phosphat und Chlorid. Dabei sind bei der mit DEMA aminierten Säule Sulfat- und Phosphatpeak im Mix nicht basisliniengetrennt und bei der TEA-Säule findet sich beim Mix nur ein Peak für beide Anionen.

**Tabelle 5-9.**

Brutto- und Nettoretentionszeiten ( $t_R$  und  $t_S$ ) sowie Retentionsfaktoren  $k$  der Anionen Chlorid, Sulfat und Phosphat für alle in dieser Meßreihe verwendeten Anionenaustauscher ( mit \* gekennzeichnete Werte konnten nicht bestimmt werden).

	Chlorid			Sulfat			Phosphat		
	$t_R$	$t_S$	$k$	$t_R$	$t_S$	$k$	$t_R$	$t_S$	$k$
A150802II Chlorom. DEMA	4,23	2,66	1,69	2,74	1,17	0,75	3,14	1,57	0,99
A100701I Chlorom. TEA	2,14	0,59	0,38	1,82	0,33	0,22	1,87	0,35	0,23
A140802II F-C-Acyl.	3,85	2,16	1,28	3,27	1,58	0,93	4,66	2,97	1,76
A270302 F-C-Alk. Hexen	5,84	4,35	2,92	4,82	3,33	2,23	7,94	6,45	4,33
A100402I F-C-Alk. Penten	6,14	4,57	2,91	5,06	3,49	2,22	8,46	6,89	4,39

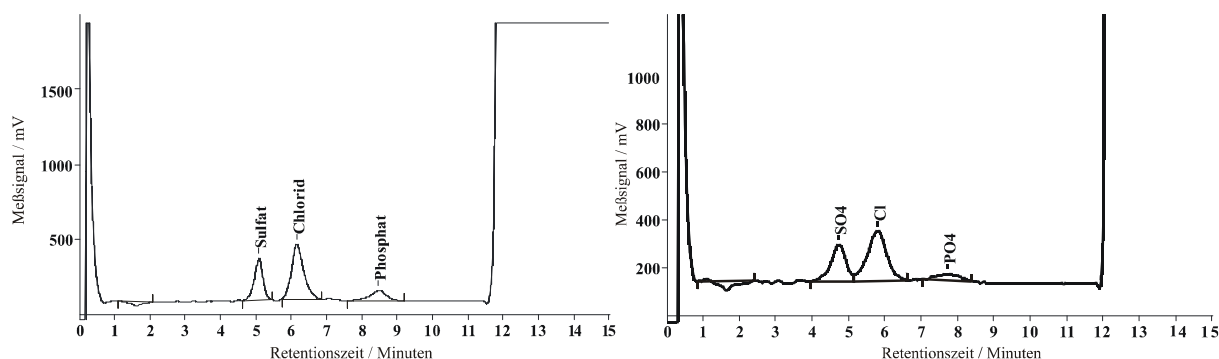
Die mittels Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid hergestellte Säule A140802II besitzt mit 135  $\mu\text{Mol/g}$  eine relativ geringe Kapazität. Die Retentionszeiten der einzelnen Anionen liegen sehr dicht zusammen. Trotzdem sind sie basisliniengetrennt, wie das Chromatogramm in der folgenden Abbildung 5-4 zeigt. Zusätzlich wurde auch hier die Retentionszeit für das Anion Nitrat bestimmt, die bei 11,84 Minuten liegt. Dieser Wert wurde aus dem Chromatogramm einer injizierten Mischung aus je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat und 1000 ppm Nitrat entnommen, deren Chromatogramm in Abbildung 5-5 gezeigt ist. Bezüglich eines möglichen Einsatzes als Trennsäule, wie sie in Kapitel 7 ausführlich beschrieben ist, liegen hier die Peaks der drei Anionen Chlorid, Sulfat und Phosphat zwar sehr nahe beieinander und sind auch deutlich vom nachfolgenden Nitratpeak getrennt, doch bei höherer Nitratkonzentration rückt dieser Peak nach vorne und es könnte zu Überlagerungen kommen, so daß sie als eher ungeeignet einzustufen ist.



**Abbildung 5-5.**

*Chromatogramm eines Mixes bestehend aus je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat und 1000 ppm Nitrat (Säule A140802II).*

Die beiden mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Bromalkan hergestellten Anionenaustauscher A270302 und A100402I besitzen wiederum eine sehr ähnliche Kapazität. Sie zeigen auch vergleichbare Retentionszeiten für die einzelnen Anionen, die, wie bei der höheren Kapazität im Vergleich zur oben betrachteten Säule zu erwarten, später eluiert werden. Die Elutionsreihenfolge bleibt jedoch dieselbe. Alle Peaks sind deutlich basisliniengetrennt. Hier wurde nur ein Mix bestehend aus je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat injiziert, so daß keine Aussage über die Retentionszeit des Anions Nitrat gemacht werden kann. Es bleibt zu vermuten, daß diese deutlich höher ist, also ein wie in Kapitel 7 geforderter Abstand zwischen den drei hier gemessenen Anionen und Nitrat besteht. Jedoch beträgt unter den jetzigen Meßbedingungen die Schnittzeit für Chlorid, Sulfat und Phosphat ungefähr fünf Minuten, was für den praktischen Einsatz zu lange ist. Durch Anpassung des Eluenten sollte eine Verminderung derselben aber möglich werden.



**Abbildung 5-6.**

Chromatogramme der beiden mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Alken hergestellten DEMA-Säulen A100402I (Penten) links und A270302 (Hexen) rechts. Dabei wurde jeweils ein Mix bestehend aus je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat injiziert.

Zum Vergleich aller Säulen sollen jedoch nicht nur die Retentionszeiten herangezogen werden, sondern auch ein Blick auf die Asymmetrie der einzelnen Peaks und die Zahl der theoretischen Böden pro Meter geworfen werden. Dazu sind in der folgenden Tabelle 5-10 für alle hier miteinander verglichenen Säulen die entsprechenden Werte angegeben.

**Tabelle 5-10.**

Asymmetrie der Peaks und Zahl der theoretischen Böden pro Meter (TP/m) für alle in diesem Abschnitt betrachteten Säulen. Dabei wurden die Werte aus den Messungen eines Mixes bestehend aus je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat ermittelt (außer für Chlorom. TEA, da hier Sulfat und Phosphat zusammen eluieren).

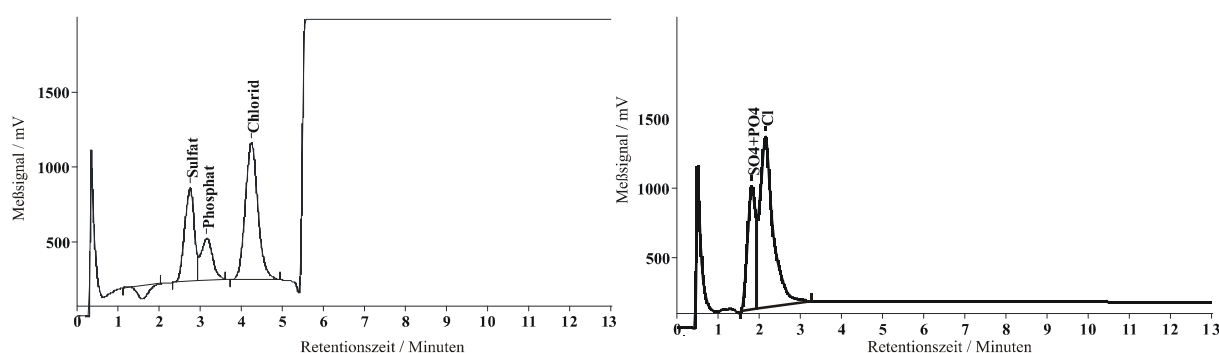
	Chlorid		Sulfat		Phosphat	
	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m
F-C-Acylierung	1,8	13664	1,1	16221	1,0	13742
F-C-Alkyl.. Hexen	0,8	7236	0,6	8205	1,1	5376
F-C-Alkyl. Penten	1,4	11722	0,8	17182	0,7	13912
Chlorom. DEMA	1,2	7116	0,8	5207	1,4	5174
Chlorom. TEA	2,5	1537	1,8	1427	1,9	1607

Hier zeigt sich ein sehr uneinheitliches Bild. Dabei liegen die Werte für die Zahl der theoretischen Böden bei der mittels Friedel-Crafts-Acylierung hergestellte Säule in einem ähnlichen Größenbereich wie diejenigen der mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit Penten. Der durch Friedel-Crafts-Alkylierung mit Hexen hergestellte Anionenaustauscher wiederum zeigt hier Ähnlichkeiten zur chloromethylierten und mit DEMA aminierte Säule. Deutlich abgeschlagen ist hier die chloromethylierte und mit TEA aminierte Säule.



Betrachtet man die Asymmetrien der Peaks, so überwiegt bei den beiden mehrwertigen Anionen ein leichtes Fronting, während Chlorid eher ein leichtes Tailing zeigt. Jedoch liegen alle Werte in einem sehr guten Bereich. Ausnahme ist auch hier wieder die chloromethylierte TEA-Säule, bei der alle Anionen ein ausgeprägteres Tailing zeigen.

Zum Abschluß sind in der unten stehenden Abbildung 5-7 die Chromatogramme der beiden chloromethylierten Anionenaustauscher A150802II DEMA und A100701I TEA dargestellt. Die Elutionsreihenfolge für Säule A150802II ist hier im Vergleich zu allen anderen bisher getesteten Säulen Sulfat, Phosphat vor Chlorid. Dabei sind Sulfat- und Phosphatpeak nicht basisliniengetrennt. Auch hier wurde nur ein Mix bestehend aus je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat injiziert. Positiv fällt bei dieser Säule auf, daß die Peaks der drei Anionen sehr dicht zusammenliegen, so daß die Schnittzeit nur ca. 3 Minuten betragen würde.



**Abbildung 5-7.**

Chromatogramme eines Mixes aus je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat bei Säule A150802II DEMA (links) und A100701I TEA (rechts).

Zusätzlich wurde bei den chloromethylierten Anionenaustauschern die entsprechende TEA-Säule A100701I mit dem Natronlauge-Eluenten getestet. Ein Vergleich der Retentionszeiten für die drei Anionen Chlorid, Sulfat und Phosphat ist der Tabelle 5-9 zu entnehmen. Wiederum ist die Elutionsreihenfolge Sulfat, Phosphat vor Chlorid. Dies läßt darauf schließen, daß diese Reihenfolge in der Art der Funktionalisierung begründet liegt. Dabei liegen die drei Peaks so dicht beieinander, daß eine Auflösung zwischen Sulfat und Phosphat nicht mehr möglich ist. Auch bei dieser Säule wurde die Retentionszeit des Anions Nitrat nicht bestimmt. Betrachtet man jedoch das Retentionsmodell, so sollte der einwertige Eluent Natronlauge besonders die mehrwertigen Anionen beeinflussen und deren Retentionszeit verkürzen. Daraus ergibt sich die Annahme, daß die Retentionszeit des einwertigen Nitrat relativ groß im Vergleich zu den oben betrachteten Anionen sein wird. Somit würden sich

diese Säulen für die in Kapitel 7 betrachtete Anwendung eignen. Doch die unterschiedlichen Retentionsreihenfolgen, je nach Art der Funktionalisierung lassen darauf schließen, daß die Elution auch von der chemischen Struktur des Anionenaustauschers abhängt.

### ***5.3 Messungen verschiedener Säulen mit einem Carbonat-Eluenten und Bestimmung des Einflusses eines Zusatzes von Perchlorsäure als Modifier***

In einer weiteren Meßreihe wurden dann alle relevanten Säulen, d.h. alle Funktionalisierungsmethoden mit den verschiedenen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aminen funktionalisiert, mit dem gleichen Eluenten (15 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) bei einer Flußrate von 1 ml/min und einem Injektionsvolumen von 20  $\mu\text{l}$  getestet. Die Messungen wurden an einer 761 Compact IC der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) durchgeführt. Dabei wurde der handelsübliche Suppressor durch einen Dionex ASRN-I ersetzt. Dieser Membransuppressor hat den Vorteil, daß er eine kontinuierliche Suppression ermöglicht, so daß auch lange Retentionszeiten ohne störende Umschaltssignale bestimmt werden können. Er wird mit einer 0,05 Mol/l Schwefelsäurelösung als Regenerant mit einer Flußrate von 4 ml/min betrieben. Injiziert wurden Einzelstandards der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat in einer Konzentration von 10 ppm bzw. bei den unpolaren Aminen, wo die Retentionszeiten sehr lang sind, mit einer Konzentration von 100 ppm.

In Tabelle 5-11 sind einige Daten der in diesem Kapitel betrachteten Säulen dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß nicht alle Amine für jede Funktionalisierungs-Methode vorhanden sind.

**Tabelle 5-11.**
*Daten der in diesem Kapitel betrachteten Anionenaustauscher.*

Säule	Polymer	Funktionalisierung	Amin	Kapazität [ $\mu\text{Mol/g}$ ]
A100701I	P100601	Chloromethylierung	TEA	411
A150802II	P100601	Chloromethylierung	DEMA	613
A100701III	P100601	Chloromethylierung	EDMA	993
A140802I	P101001SNb	Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid	TEA	12
A140802II	P101001SNb	Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid	DEMA	135
A140802III	P101001SNb	Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid	DMEA	427
A150802I	P101001SNb	Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid	EDMA	624
A030801	P100601	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan	TEA	6,4
A210802I	P100601	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan	DEMA	5,7
A210802III	P100601	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan	EDMA	31
A100402II	P101001SNb	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen	TEA	118
A270302	P101001SNb	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen	DEMA	595
A150502II	P101001SNb	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen	DMEA	631
A250402I	P101001SNb	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen	EDMA	657
A100402II	P101001SNb	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten	TEA	127
A100402I	P101001SNb	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten	DEMA	611
A150502I	P101001SNb	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten	DMEA	682
A240402II	P101001SNb	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten	EDMA	718

In der Meßreihe fehlen zwei mit DMEA funktionalisierte Materialien, nämlich das chloromethylierte und das mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan hergestellte. Insgesamt kann man für jede Art der Funktionalisierung feststellen, daß die Kapazität steigt je unpolarer das verwendete Amin ist, was bedeutet, daß die Reaktivität desamins mit steigender Polarität abnimmt. Dabei zeigt das chloromethylierte Polymer mit EDMA aminiert die mit knapp 1 mMol/g höchste Kapazität. Bei der Funktionalisierung mittels Friedel-Crafts-Acylierung steigt die Kapazität von DMEA zum EDMA nochmals

deutlich an (von 427 auf 624). Das mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan funktionalisierte und mit EDMA aminierte Polymer zeigt auch mit diesem reaktivsten Amin nur eine sehr geringe Kapazität von 31  $\mu\text{Mol/g}$ , so daß diese Art der Funktionalisierung auch nicht in die Auswertung dieses Kapitels miteinbezogen werden soll. Bei den durch Friedel-Crafts-Alkylierung mit Bromalkan hergestellten Anionenaustauschern sind die Kapazitäten bei beiden unpolaren Aminen relativ ähnlich. Daraus kann man schließen, daß hier schon bei DMEA die höchste Reaktivität erreicht wird, was insofern interessant ist, als dieses Amin noch eine Ethanolgruppe besitzt, also noch leicht polar ist. Auch ist die Größenordnung der Kapazität bei den unterschiedlich langen Spacern gleich. Die Materialien sollten sich also in ihren chromatographischen Eigenschaften stark ähneln, wie das schon bei den polaren Abkömmlingen in den Kapiteln 5.1 und 5.2 der Fall war.

### 5.3.1 Chloromethylierung

Betrachten wir als erstes die chloromethylierten Anionenaustauscher. In der folgenden Tabelle 5-12 werden die Brutto- und Nettoretentionszeiten, sowie die Retentionsfaktoren und deren Änderung der mit den verschiedenen Aminen funktionalisierten Materialien dargestellt.

**Tabelle 5-12.**

*Brutto- und Nettoretentionszeiten, sowie Retentionsfaktoren der einzelnen Anionen für die verschiedenen chloromethylierten Anionenaustauscher. Dabei bedeutet „ohne“, daß der Eluent nur aus 15 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bestand und „mit“, daß diesem Eluenten noch 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$  zugesetzt wurden. „n.b.“ bedeutet, daß die Retentionszeiten dieser Anionen nicht bestimmt wurden. Ferner wird die absolute und prozentuale Änderung der Retentionsfaktoren bezogen auf die Werte ohne Perchlorsäure-Zusatz angegeben.*

A100701I TEA								
	Ohne $\text{HClO}_4$ -Zusatz			Mit $\text{HClO}_4$ -Zusatz			Änderung k	
	$t_R$	$t_S$	k	$t_R$	$t_S$	k	$\Delta k_{\text{absolut}}$	$\Delta k_{\text{prozentual}}$
Fluorid	2,04	0,87	0,74	1,94	0,82	0,73	-0,01	-1,35 %
Chlorid	6,02	4,85	4,15	4,35	3,23	2,88	-1,27	-30,60 %
Bromid	25,69	24,52	20,95	10,99	9,87	8,81	-12,14	-57,95 %
Bromat	15,40	14,23	12,16	7,09	5,97	5,33	-6,83	-56,17 %
Nitrit	13,57	12,40	10,60	6,83	5,71	5,10	-5,50	-51,89 %
Nitrat	46,62	45,45	38,85	14,31	13,19	11,78	-27,07	-69,68 %
Sulfat	9,28	8,11	6,93	8,22	7,10	6,34	-0,59	-8,51 %
Phosphat	18,70	17,53	14,98	16,41	15,29	13,65	-1,33	-8,88 %

A150802II DEMA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	2,30	1,16	1,02	2,19	1,04	0,90	-0,12	-11,76 %
Chlorid	18,48	17,34	15,21	6,85	5,70	4,96	-10,21	-67,39 %
Bromid	27,97	26,83	23,54	22,37	21,22	18,45	-5,09	-21,62 %
Bromat	21,37	20,23	17,75	11,22	10,07	8,76	-8,99	-50,65 %
Nitrit	23,38	22,24	19,51	10,79	9,64	8,38	-11,13	-57,05 %
Nitrat	37,32	36,18	31,74	28,72	27,57	23,97	-7,77	-24,48 %
Sulfat	20,28	19,14	16,79	13,42	12,27	10,67	-6,12	-36,45 %
Phosphat	28,39	27,25	23,90	21,38	20,23	17,59	-6,31	-26,40 %

A100701II EDMA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	7,22	4,90	2,11	5,34	3,58	2,03	-0,08	-3,79
Chlorid	41,16	39,35	21,74	15,76	13,08	4,88	-16,86	-77,55
Bromid	110,11	107,43	40,09	73,84	72,10	41,44	1,35	+3,37
Bromat	87,18	84,52	31,77	53,30	51,54	29,28	-2,49	-7,84
Nitrit	86,11	84,37	48,49	41,16	39,35	21,74	-26,75	-55,17
Nitrat	114,47	112,64	61,55	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sulfat	57,50	55,73	31,49	49,46	47,57	25,17	-6,32	-20,07
Phosphat	90,13	87,54	33,80	58,29	56,53	32,12	-1,68	-4,97

Im Vergleich aller drei Säulen fällt auf, daß die Elutionsreihenfolge sehr ähnlich ist. Ohne Zusatz von Perchlorsäure zum Eluenten (15 mMol/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) stehen immer Fluorid, Chlorid und Sulfat am Anfang der Elutionsreihenfolge. Durch Zusatz von 0,1 mMol/l HClO<sub>4</sub> werden dann die nachfolgenden Anionen Bromat und Nitrit vor das Sulfat geschoben. Dabei kann man sagen, daß die Retentionszeiten des Bromats jeweils etwa halbiert werden. Im hinteren Teil der Chromatogramme findet man meistens Bromid und Nitrat, die beiden weichen Anionen, deren Retentionszeiten jedoch bei der TEA-Säule am deutlichsten verkürzt werden.

Auch hier soll zusätzlich ein Blick auf die Asymmetrie der Peaks und die Zahl der theoretischen Böden pro Meter geworfen werden. Dazu sind in der folgenden Tabelle für alle chloromethylierten Säulen die entsprechenden Werte aufgeführt.

**Tabelle 5-13.**

*Asymmetrie der Peaks und Zahl der theoretischen Böden für die drei chloromethylierten Säulen. Dabei bedeutet „ohne“, daß der Eluent nur aus 15 mMol/l Carbonat bestand, während „mit“ bedeutet, daß er zusätzlich 0,1 mMol/l Perchlorsäure beinhaltet.*

A100701II TEA					A150802II DEMA			
	ohne		mit		ohne		mit	
	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m
Fluorid	1,3	12882	2,8	2791	1,1	7149	1,1	7399
Chlorid	1,8	8929	2,6	5349	3,4	3396	1,9	6668
Bromid	3,2	3351	1,6	7671	1,1	1072	1,0	13092
Bromat	2,5	2869	2,6	3824	1,8	1345	1,0	11403
Nitrit	3,4	3138	2,6	4505	1,0	4878	1,1	12163
Nitrat	1,3	1788	n.b.	n.b.	1,4	1788	1,1	13275
Sulfat	0,7	17644	n.b.	n.b.	0,9	11876	0,7	10076
Phosphat	0,8	17160	2,6	5572	0,8	11972	0,7	11696

A100701III EDMA				
	ohne		mit	
	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m
Fluorid	0,5	4329	0,5	3621
Chlorid	0,7	521	0,9	1328
Bromid	1,7	1468	1,0	3094
Bromat	0,6	1958	1,0	1214
Nitrit	1,1	1135	1,0	1538
Nitrat	0,9	917	n.b.	n.b.
Sulfat	0,9	1453	1,0	3428
Phosphat	0,4	6851	0,5	3226

Bei den chloromethylierten Säulen findet man beim polaren Amin TEA eher eine Verschlechterung der Bodenzahlen durch Zusatz von Perchlorsäure zum Eluenten. Jedoch schon bei der DEMA-Säule sieht dies ganz anders aus. Hier werden Fluorid, Sulfat und Phosphat so gut wie nicht beeinflusst, während sich der Wert für TP/m für die anderen Anionen sehr deutlich erhöht. Für die unpolare Säule ergibt sich wieder ein etwas weniger einheitliches Bild, aber man kann sagen, daß Fluorid und Phosphat auch hier nicht positiv beeinflusst werden, während dies für die meisten anderen einwertigen Anionen der Fall ist.

Auch in diesem Kapitel soll die Änderung der Retentionsfaktoren wie schon in Kapitel 5.1 durch Auftragung der Konzentration an Perchlorsäure gegen den log k-Wert verdeutlicht werden. Dazu sind in der folgenden Tabelle die Steigungen und Achsenabschnitte aus dieser Art der Darstellung für die drei chloromethylierten Säulen aufgelistet.

**Tabelle 5-14.**

*Steigungen und Achsenabschnitte erhalten aus einer Auftragung der Konzentration an Perchlorsäure gegen den log k-Wert für die drei chloromethylierten Säulen.*

	A100701I TEA		A150802II		A100701II	
	Steigung	Achsenabs.	Steigung	Achsenabs.	Steigung	Achsenabs.
Fluorid	-0,06	-0,13	-0,54	0,01	-0,62	0,32
Chlorid	-1,59	0,62	-4,87	1,18	-6,49	1,34
Bromid	-4,12	1,32	-1,06	1,37	0,14	1,60
Bromat	-3,58	1,08	-3,07	1,25	-0,35	1,50
Nitrit	-3,18	1,03	-3,67	1,29	-3,48	1,69
Nitrat	-5,18	1,59	-1,22	1,50	n.b.	n.b.
Sulfat	-0,39	0,84	-1,97	1,23	-0,97	1,49
Phosphat	-0,40	1,18	-1,33	1,38	-0,22	1,53

Bei den chloromethylierten Säulen verändert sich der log k-Wert für Fluorid bei allen drei Aminen kaum. Für Chlorid wird die negative Steigung mit abnehmender Polarität des Amin deutlich größer. Bromid hingegen zeigt den umgekehrten Verlauf. Bromat und Nitrit zeigen bei den polaren Aminen TEA und DEMA fast dieselben Werte. Beim unpolaren EDMA jedoch fällt die negative Steigung für Bromat um ein Zehntel kleiner aus, während Nitrit auch hier denselben Wert wie bei den polaren Aminen zeigt. Beim Nitrat gibt es von TEA zu DEMA eine deutliche Abnahme im Betrag der negativen Steigung. Leider fehlen hier die Meßergebnisse für die unpolare EDMA-Säule. Sulfat und Phosphat verhalten sich wieder sehr ähnlich. Sie zeigen von TEA zu DEMA eine Zunahme in der Steigung und zum EDMA hin wieder eine deutliche Abnahme.

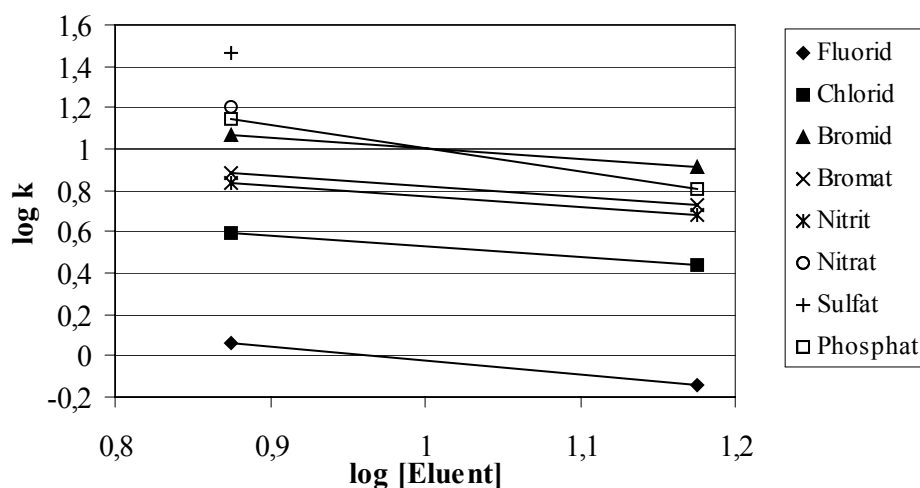
Die chloromethylierte Säule A100701I wurde im Rahmen anderer Meßreihen zusätzlich mit anderen Eluenten getestet. Den direkten Vergleich mit den bisherigen Messungen erlaubt ein halb so stark konzentrierter Eluent bestehend aus 7,5 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$ . Die entsprechenden Meßergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle 5-15.

**Tabelle 5-15.**

Chromatographische Parameter der Messungen an der chloromethylierten Säule A100701I mit einem Eluenten bestehend aus 7,5 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$ .

	$t_R$	$t_S$	k	Asymmetrie	TP/m
Fluorid	2,86	1,53	1,15	2,3	3908
Chlorid	6,52	5,19	3,90	2,4	6112
Bromid	16,87	15,54	11,68	2,5	5358
Bromat	11,45	10,12	7,61	2,4	4775
Nitrit	10,51	9,18	6,90	2,4	5645
Nitrat	22,51	21,18	15,92	2,4	5578
Sulfat	40,35	39,02	29,34	2,1	n.b.
Phosphat	19,73	18,40	13,83	2,1	6668

Damit ergibt sich, so weit vergleichbar, dieselbe Elutionsreihenfolge wie beim stärker konzentrierten Eluenten. Im Folgenden soll die Vergleichbarkeit der Meßreihen durch die schon oben benutzte Art der Auftragung überprüft werden. Dabei wurde hier jedoch der Logarithmus der Carbonatkonzentration gegen den Logarithmus des k-Wertes der einzelnen Anionen aufgetragen.


**Abbildung 5-8.**

Graphische Darstellung des Logarithmus der Carbonatkonzentration gegen den log k-Wert der einzelnen Anionen für die chloromethylierte Säule A100701I.

Zum Vergleich sollen auch für obige Abbildung die Steigungen und Achsenabschnitte der einzelnen Geraden betrachtet werden. Dies ist in der folgenden Tabelle dargestellt.



**Tabelle 5-16.**

Werte für Geradensteigungen und Achsenabschnitte für die auswertbaren Anionen aus obiger Abbildung 5-7.

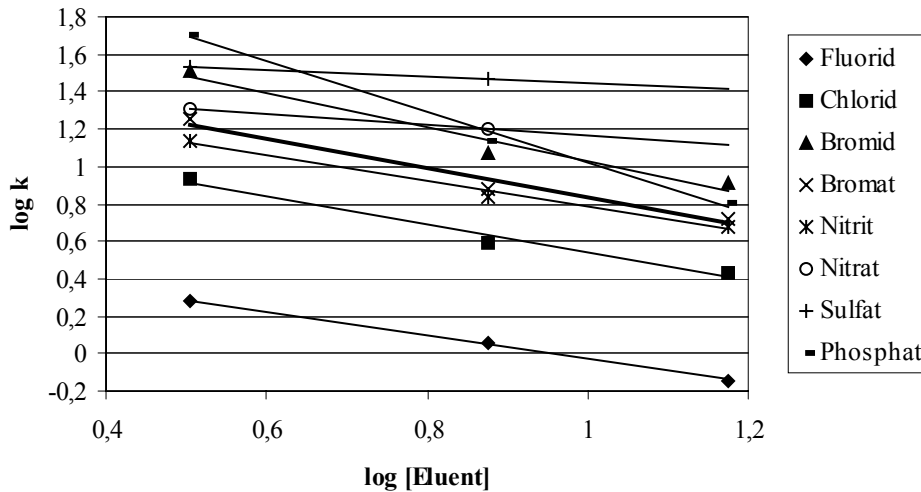
	Steigung	Achsenabschnitt
Fluorid	-0,68	0,65
Chlorid	-0,52	1,05
Bromid	-0,51	1,52
Bromat	-0,52	1,34
Nitrit	-0,52	1,29
Nitrat	n.b.	n.b.
Sulfat	n.b.	n.b.
Phosphat	-1,1	2,12

Alle einwertigen Anionen zeigen fast identische Geradensteigungen, wie dies nach dem Retentionsmodell auch zu erwarten ist. Lediglich Phosphat fällt mit einer deutlich steileren Gerade auf, was für ein mehrwertiges Anion typisch ist. Leider fehlen auch hier wieder die Werte für Nitrat und Sulfat, so daß nicht festzustellen ist, ob die Geradensteigung bei beiden mehrwertigen Anionen von den anderen abweicht, bzw. ob sich Nitrat wie die anderen einwertigen Anionen verhält. Doch zurück zum hier angewandten Retentionsmodell, daß ursprünglich nur für monovalente Eluenten entwickelt wurde und hier der Einfachheit halber verwendet wird. Dieses lautet:

$$\log k = -s * \log[c_E] + const \quad [\text{Stahlberg, 1999}]$$

Dabei ist der Faktor  $s$  ungefähr gleich dem Verhältnis der Ladung des Analyten dividiert durch die Ladung des Eluenten. Bezieht man dies auf obige Ergebnisse, so ergibt sich für das Eluentenanion Carbonat eine Ladung von  $-2$ . Ferner ergibt sich für Phosphat eine effektive Ladung von  $-2$ , es liegt also als  $\text{HPO}_4^{2-}$  vor. Für die hier gezeigten Meßergebnisse ist also dieses Retentionsmodell anwendbar.

Weiterhin wurde diese Säule in Kapitel 5.1 mit einem Eluenten bestehend aus 3,2 mMol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,0 mMol  $\text{NaHCO}_3$  und 0,1 mMol  $\text{HClO}_4$  getestet. Vernachlässigt man hier die Hydrogencarbonat-Konzentration, so kann man auch diese Werte noch in obige Betrachtung miteinbeziehen. Es ergibt sich graphisch das in der folgenden Abbildung 5-9 dargestellte Bild.



**Abbildung 5-9.**

Auftragung des Logarithmus der Konzentration an Carbonat im Eluenten gegen den log k-Wert der einzelnen Anionen für die chloromethylierte Säule A1007011.

Auch hier sind die Steigungen und Achsenabschnitte der Regressionsgeraden von Interesse. Ferner wurde das Bestimmtheitsmaß angegeben, um etwas über die Exaktheit der Geraden aussagen zu können.

**Tabelle 5-17.**

Steigung, Achsenabschnitt und Bestimmtheitsmaß für die einzelnen Anionen aus obiger Darstellung erhalten. Dabei ist zu beachten, daß für die beiden Anionen Sulfat und Nitrat nur Werte für die beiden niedriger konzentrierten Eluenten vorhanden sind und sich somit eine andere Steigung ergibt. Da nur zwei Meßwerte zur Verfügung standen, wurde hier auch kein Bestimmtheitsmaß angegeben.

	Steigung	Achsenabschnitt	Bestimmtheitsmaß
Fluorid	-0,63	0,59	0,9985
Chlorid	-0,74	1,29	0,9777
Bromid	-0,91	1,94	0,9548
Bromat	-0,79	1,63	0,9714
Nitrit	-0,69	1,48	0,9854
Nitrat	-0,18	1,62	
Sulfat	-0,29	1,46	
Phosphat	-1,35	2,37	0,9922

Für die einwertigen Anionen, bei denen alle drei Werte zur Verfügung stehen ergeben sich wiederum sehr ähnliche Geradensteigungen. Wie schon in der vorherigen Betrachtung zeigt

Phosphat eine fast doppelt so hohe Steigung. Nitrat und Sulfat können nur für die beiden niedriger konzentrierten Eluenten betrachtet werden. Doch es fällt die sehr geringe negative Steigung für Nitrat auf, während diese für Sulfat fast doppelt so hoch ausfällt, jedoch für ein mehrwertiges Anion viel zu niedrig liegt. Für die meisten monovalenten Anionen ergibt sich hier ein höherer Wert, was bedeutet, daß der Eluent nicht mehr vollständig zweiwertig vorliegt, sondern auch zu einem Teil aus Hydrogencarbonat besteht. Auch für Phosphat liegt der Wert hier höher, was das Auftreten von  $\text{HCO}_3^-$  bekräftigt. Das Ladungsverhältnis für Sulfat sollte als zweiwertiges Anion denselben Wert wie für Phosphat aufweisen.

### 5.3.2 Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid

Als nächstes werden die Brutto- und Nettoretentionszeiten der mittels Friedel-Crafts-Acylierung funktionalisierten Säulen betrachtet. Für diese Funktionalisierungs-Reihe liegen alle vier Amine TEA, DEMA, DMEA und EDMA vor.

**Tabelle 5-18.**

*Brutto- und Nettoretentionszeiten sowie Retentionsfaktoren der einzelnen Anionen für die verschiedenen Säulen, die mittels Friedel-Crafts-Acylierung hergestellten Anionenaustauscher. Dabei bedeutet „ohne“, daß der Eluent nur aus 15 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bestand, während bei „mit“ diesem noch 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$  zugefügt wurden. „n.b.“ bedeutet, daß die Retentionszeiten für diese Anionen nicht bestimmt werden konnten. Außerdem wird die absolute bzw. prozentuale Veränderung der Retentionsfaktoren bezogen auf die Werte ohne Perchlorsäure-Zusatz angegeben.*

A140802I TEA								
	Ohne $\text{HClO}_4$ -Zusatz			Mit $\text{HClO}_4$ -Zusatz			Änderung k	
	$t_R$	$t_S$	k	$t_R$	$t_S$	k	$\Delta k_{\text{absolut}}$	$\Delta k_{\text{prozentual}}$
Fluorid	1,28	0,09	0,08	1,26	0,10	0,09	0,01	+12,50 %
Chlorid	1,39	0,20	0,17	1,35	0,17	0,14	-0,03	-17,65 %
Bromid	1,67	0,48	0,40	1,51	0,39	0,35	-0,05	-12,50 %
Bromat	1,56	0,37	0,31	1,44	0,26	0,22	-0,09	-29,03 %
Nitrit	1,56	0,37	0,31	1,46	0,28	0,24	-0,07	-22,58 %
Nitrat	1,88	0,69	0,58	1,64	0,46	0,39	-0,19	-32,76 %
Sulfat	1,28	0,09	0,08	1,26	0,09	0,08	0	0 %
Phosphat	1,29	0,10	0,08	1,26	0,09	0,08	0	0 %

A140802II DEMA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	1,81	0,59	0,48	1,63	0,50	0,44	-0,04	-8,33 %
Chlorid	3,11	2,00	1,80	2,45	1,31	1,15	-0,65	-36,11 %
Bromid	10,57	9,75	11,89	4,49	3,26	2,65	-9,24	-77,71 %
Bromat	7,94	6,85	6,28	3,39	2,27	2,03	-4,25	-67,68 %
Nitrit	6,28	5,19	4,76	3,39	2,22	1,90	-2,86	-60,08 %
Nitrat	18,56	17,46	15,87	5,81	4,69	4,19	-11,68	-73,60 %
Sulfat	3,53	2,43	2,21	3,26	2,14	1,91	-0,30	-13,57 %
Phosphat	3,93	2,82	2,54	3,56	2,44	2,18	-0,36	-14,17 %
A140802III DMEA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	2,33	1,23	1,12	2,03	0,99	0,95	-0,17	-15,18 %
Chlorid	36,72	35,62	32,38	6,08	5,01	4,68	-27,70	-85,55 %
Bromid	44,21	43,13	39,94	18,76	17,68	16,37	-23,57	-59,01 %
Bromat	44,03	42,93	43,19	10,84	9,79	8,84	-34,35	-79,53 %
Nitrit	47,72	46,64	44,46	10,14	9,11	23,52	-20,94	-47,10 %
Nitrat	48,64	47,57	39,03	26,73	25,64	9,32	-29,71	-76,12 %
Sulfat	23,36	22,26	20,24	11,99	10,90	10,00	-10,24	-50,59 %
Phosphat	16,83	15,73	14,30	11,66	10,57	9,70	-4,60	-32,17 %
A150802I EDMA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	2,66	1,58	1,46	2,38	1,21	1,03	-0,43	-29,45 %
Chlorid	63,81	62,73	58,08	29,57	28,50	26,64	-31,44	-54,13 %
Bromid	111,92	110,82	100,75	24,41	23,31	21,19	-79,56	-78,97 %
Bromat	92,65	91,61	92,31	12,44	11,34	10,31	-96,77	-90,37 %
Nitrit	97,98	96,93	107,08	48,78	47,71	44,59	-47,72	-51,70 %
Nitrat	119,97	118,86	88,09	37,40	36,28	32,39	-55,70	-63,23 %
Sulfat	53,07	51,99	48,14	31,21	30,04	25,68	-22,46	-46,66 %
Phosphat	17,51	16,43	15,21	14,81	13,71	12,46	-2,75	-18,08 %

Die Retentionszeiten der einzelnen Anionen liegen bei der TEA-Säule sehr dicht zusammen. Der Grund hierfür ist die sehr geringe Kapazität von nur 12  $\mu\text{Mol/g}$ , daher kann man hier eigentlich nicht von einem Anionenaustauscher sprechen. Doch der Vollständigkeit halber sollen auch die hierfür erhaltenen Werte unter Vorbehalt in die folgenden Tabellen übernommen werden.

Bei der DEMA-Säule können durch die höhere Kapazität von 135  $\mu\text{Mol/g}$  Veränderungen in den Retentionszeiten und der Elutionsreihenfolge beobachtet werden. Die Anionen Fluorid, Chlorid, Sulfat und Phosphat werden nur sehr wenig durch den Zusatz von Perchlorsäure beeinflusst. Trotzdem werden Nitrit und Bromat in der zweiten Meßreihe vor Phosphat geschoben. Die Retentionszeiten von Bromid und Nitrat werden zwar stark verkürzt, können aber keine Änderung in der Elutionsreihenfolge hervorrufen.

Bei der DMEA-Säule werden die am Beginn des Chromatogramms befindlichen Anionen Fluorid, Phosphat und Sulfat nur sehr wenig durch den Zusatz von Perchlorsäure beeinflusst. Ganz anders bei den nachfolgenden Anionen Chlorid, Nitrit und Bromat, die deutlich in der Elutionsreihenfolge nach vorne geschoben werden. Die Retentionszeiten der beiden letzten Anionen Bromid und Nitrat verkürzt sich zwar sehr stark, reicht aber für eine Änderung in der Elutionsreihenfolge nicht aus.

Bei der EDMA-Säule bleibt die Retentionsreihenfolge, so weit dies bestimmbar ist, gleich. Die Retentionszeiten von Fluorid und Phosphat werden so gut wie nicht verändert. Die Zeiten für Chlorid, Sulfat und Nitrit werden zwar stark verkürzt, ändern aber nichts an der Elutionsreihenfolge.

**Tabelle 5-19.**

*Asymmetrie der Peaks und Zahl der theoretischen Böden für alle mittels Friedel-Crafts-Acylierung hergestellten Säulen. Dabei bedeutet „ohne“, daß der Eluent nur aus 15 mMol/l Carbonat bestand, während „mit“ bedeutet, daß er zusätzlich 0,1 mMol/l Perchlorsäure beinhaltet.*

	A140802I TEA				A140802II DEMA			
	ohne		mit		ohne		mit	
	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m
Fluorid	1,9	10288	2,0	10349	1,7	6511	1,8	10626
Chlorid	1,7	12931	1,6	12504	4,7	2846	1,4	11156
Bromid	2,9	6437	1,5	12158	6,7	513	1,7	10346
Bromat	2,4	6662	1,5	12040	5,9	1089	1,3	8564
Nitrit	2,4	6335	1,5	10500	6,4	776	1,7	9203
Nitrat	3,9	3227	1,6	13051	8,8	392	1,7	9438
Sulfat	1,7	13041	1,7	13737	1,1	10820	1,0	14287
Phosphat	1,8	12444	1,8	15106	0,8	8403	1,0	11543
	A140802III DMEA				A150802I EDMA			
	ohne		mit		ohne		mit	
	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m
Fluorid	1,0	6180	0,9	5919	1,2	9073	1,0	7507
Chlorid	3,0	1408	0,7	11415	3,2	3554	2,5	3985
Bromid	5,9	1103	0,9	8303	2,1	3729	0,7	12174
Bromat	1,1	1099	0,9	7535	1,4	3106	0,6	11154
Nitrit	2,6	1126	0,9	8873	2,3	2215	0,9	6800
Nitrat	2,0	890	1,0	13464	2,0	1898	0,7	15111
Sulfat	1,3	6056	0,5	11889	2,2	5680	0,7	11667
Phosphat	0,7	10442	0,5	10398	0,8	15322	0,6	10608

Auch hier zeigt sich, daß bei der TEA-Säule die Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat nicht verändert werden. Dasselbe gilt hier für Chlorid. Alle anderen einwertigen Anionen werden sehr stark positiv beeinflusst, wobei dies bei Nitrat am ausgeprägtesten ist. Auch bei der DEMA-Säule ändern sich die Werte für Fluorid, Sulfat und Phosphat nicht signifikant. Alle anderen Anionen erfahren eine deutliche Verbesserung der Zahl der theoretischen Böden. Auch bei der unpolareren DMEA-Säule erfahren Fluorid und Phosphat keine positive Beeinflussung, während sich die Werte für alle anderen Anionen hier verbessern. Bei der

völlig unpolaren EDMA-Säule ändern sich die Werte für Fluorid, Chlorid und Phosphat nicht, während sich alle anderen durch Zusatz von Perchlorsäure positiv verändern.

Auch die Meßergebnisse dieser Säule wurden auf die in diesem Kapitel bewährte Art dargestellt. Die Ergebnisse bestehend aus Steigung und Achsenabschnitt der Geradengleichung sind in der folgenden Tabelle 5-20 gezeigt.

**Tabelle 5-20.**

*Steigungen und Achsenabschnitte für die vier mittels Friedel-Crafts-Acylierung hergestellten Säulen gewonnen aus einer Auftragung der Konzentration an Perchlorsäure im Eluenten gegen den log k-Wert.*

	A140802I TEA		A140802II DEMA		A140802III DMEA		A150802I EDMA	
	Steigung	Achsena.	Steigung	Achsena.	Steigung	Achsena.	Steigung	Achsena.
Fluorid	-0,51	-1,1	-0,38	-0,32	-0,72	0,05	-1,51	0,16
Chlorid	-0,84	-0,77	-1,95	0,26	-8,40	1,51	-3,39	1,76
Bromid	-0,58	-0,40	-6,25	1,08	-3,87	1,60	-6,77	2,00
Bromat	-1,49	-0,51	-4,91	0,79	-6,89	1,63	-9,52	1,97
Nitrit	-1,11	-0,51	-3,99	0,68	-2,77	1,65	-3,81	2,03
Nitrat	-1,72	-0,24	-5,78	1,20	-6,22	1,59	-4,35	1,94
Sulfat	0	-1,10	-0,63	0,34	-3,06	1,31	-2,73	1,68
Phosphat	0	-1,10	-0,66	0,40	-1,69	1,16	-0,87	1,18

Fluorid zeigt eine Zunahme der negativen Steigung vom polaren zum unpolaren Amin. Chlorid zeigt eine deutliche Zunahme bis zum DMEA und bei EDMA fällt der Wert wieder deutlich geringer aus. Bromid zeigt bei DEMA ein großen Anstieg, bei DMEA einen geringeren Wert und für EDMA wieder einen Anstieg auf den DEMA-Wert. Bromat hingegen zeigt eine kontinuierlich wachsende negative Steigung. Nitrit verhält sich wie Bromid, während Nitrat bis zum DMEA ansteigt und beim EDMA leicht abfällt. Ebenso verhalten sich die beiden mehrwertigen Anionen Sulfat und Phosphat, wobei dieser Verlauf für Sulfat ausgeprägter ist als bei Phosphat.

### 5.3.3 Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen

Betrachten wir als letztes die beiden mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit Bromalken funktionalisierten Meßreihen. Hier stehen sowohl für Hexen als auch für Penten alle vier Anionenaustauscher zur Verfügung. Dabei ist es jedoch aufgrund der hohen Kapazität und der daraus resultierenden langen Retentionszeiten schwierig, die Werte für die mit dem unpolaren

Amin EDMA umgesetzten Materialien zu bestimmen. Außerdem wurde dies bei Säule A240402II EDMA noch durch einen hohen Staudruck erschwert.

In der folgenden Tabelle 5-21 sind die Brutto- und Nettoretentionszeiten sowie die Retentionsfaktoren aller acht Anionen für die mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen hergestellte Säule jeweils ohne und mit Zusatz von 0,1 mMol/l Perchlorsäure zum Eluenten dargestellt. Außerdem wird die absolute bzw. prozentuale Änderung der Retentionsfaktoren bezogen auf die Messungen ohne Perchlorsäure-Zusatz angegeben.

**Tabelle 5-21.**

*Brutto- und Nettoretentionszeiten, sowie Retentionsfaktoren der mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen funktionalisierten Anionenaustauscher. Dabei bedeutet „ohne, daß der Eluent nur aus 15 mMol/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bestand, während bei „mit“ noch 0,1 mMol/l HClO<sub>4</sub> zugesetzt wurden. „n.b.“ bedeutet, daß die Retentionszeiten dieser Anionen nicht bestimmt werden konnten. Ferner werden die absoluten bzw. prozentualen Änderungen der Retentionsfaktoren bezogen auf die Werte ohne Perchlorsäure-Zusatz angegeben.*

A100402II TEA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	1,62	0,46	0,40	1,56	0,47	0,43	0,03	+7,50 %
Chlorid	2,49	1,33	1,15	2,14	1,05	0,96	-0,19	-16,52 %
Bromid	6,13	4,97	4,28	3,37	2,28	3,09	-1,19	-27,80 %
Bromat	5,31	4,15	3,58	2,95	1,86	1,71	-1,87	-52,23 %
Nitrit	4,34	3,18	2,74	2,82	1,73	1,59	-1,15	-41,97 %
Nitrat	11,40	10,24	8,83	4,20	3,11	2,85	-5,98	-67,72 %
Sulfat	3,62	2,46	2,12	3,44	2,35	2,16	0,04	+1,89 %
Phosphat	4,76	3,60	3,10	4,53	3,44	3,16	0,34	+10,97 %

A270302 DEMA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	2,29	1,13	0,97	2,13	1,06	0,99	0,02	+2,06 %
Chlorid	12,26	11,10	9,57	6,87	5,80	5,42	-4,15	-43,36 %
Bromid	55,82	54,66	47,12	18,46	17,39	16,25	-30,87	-65,51 %
Bromat	41,48	40,32	34,76	11,14	10,07	9,41	-25,35	-72,93 %
Nitrit	33,52	32,36	27,81	10,73	9,66	9,03	-18,78	-67,53 %
Nitrat	n.b.	n.b.	n.b.	24,52	23,45	21,92	n.b.	n.b.
Sulfat	20,62	19,46	16,78	15,10	14,03	13,11	-3,67	-21,87 %
Phosphat	28,48	27,32	23,55	22,45	21,38	19,98	-3,57	-15,16 %



A150502II DMEA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	2,63	1,42	1,17	2,50	1,35	1,17	0	0
Chlorid	25,57	24,36	20,13	9,72	8,57	7,45	-12,68	-62,99 %
Bromid	59,03	57,82	47,79	25,71	24,56	21,36	-26,43	-55,30 %
Bromat	20,30	19,10	15,92	14,98	13,83	12,03	-3,89	-24,43 %
Nitrit	23,02	21,81	18,02	14,21	13,06	11,36	-6,66	-36,96 %
Nitrat	111,88	110,67	91,46	36,62	35,47	30,84	-60,62	-66,28 %
Sulfat	36,54	35,33	29,20	20,60	19,45	16,91	-12,29	-42,09 %
Phosphat	31,05	29,84	24,66	21,58	20,43	17,77	-6,89	-27,94 %
A250402I EDMA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	2,78	1,69	1,55	2,61	1,49	1,33	-0,22	-14,19 %
Chlorid	42,81	41,72	38,28	24,07	22,95	20,49	-17,79	-46,47 %
Bromid	76,77	75,68	69,43	45,78	44,66	39,88	-29,55	-42,56 %
Bromat	75,59	74,50	68,35	32,12	31,00	27,68	-40,67	-59,50 %
Nitrit	76,97	75,88	69,61	53,23	52,11	46,53	-24,08	-33,16 %
Nitrat	107,39	106,30	97,52	73,50	72,38	65,43	-32,09	-32,91 %
Sulfat	51,05	49,96	45,83	24,96	23,84	21,29	-24,54	-53,55 %
Phosphat	25,58	24,49	22,47	18,34	17,22	15,38	-7,09	-31,55 %

Bei der TEA-Säule werden die Anionen Fluorid und Chlorid, die sich am Anfang des Chromatogramms befinden, nur geringfügig durch Zusatz von Perchlorsäure zum Eluenten beeinflusst. Die Retentionszeiten der einwertigen Anionen Nitrit, Bromat und Bromid ändern sich so stark, daß sie in der Elutionsreihenfolge nach vorne geschoben werden. Am größten ist die Auswirkung jedoch bei der Retentionszeit des Anions Nitrat, daß sich dadurch in der Reihenfolgen vor Sulfat schieben kann, das hier eine große Ausnahme bildet, da sich dessen Retentionszeit verlängert.

Auch bei der DMEA-Säule wird Fluorid so gut wie gar nicht beeinflusst. Die Retentionszeiten von Phosphat und Sulfat, sowie Chlorid werden nur mäßig verändert, wobei sich Sulfat in der

Elutionsreihenfolge vor Phosphat schieben kann. Am deutlichsten ist hier die Verkürzung der Retentionszeit des Bromids, wobei sich aber nichts an der Reihenfolge ändert.

Bei der unpolaren EDMA-Säule ist keine signifikante Änderung in der Elutionsreihenfolge erkennbar. Fluorid wird wiederum so gut wie gar nicht beeinflusst. Bei Chlorid, Sulfat, Phosphat und Nitrit ist die Veränderung relativ gering. Am deutlichsten fällt sie bei Bromat und Nitrat aus. Auffallend bei dieser Meßreihe ist jedoch, daß sich Phosphat an zweiter Position in der Elutionsreihenfolge befindet.

**Tabelle 5-22.**

*Asymmetrie der Peaks und Zahl der theoretischen Böden für die drei chloromethylierten Säulen. Dabei bedeutet „ohne“, daß der Eluent nur aus 15 mMol/l Carbonat bestand, während „mit“ bedeutet, daß er zusätzlich 0,1 mMol/l Perchlorsäure beinhaltet.*

	A100402III TEA				A270302 DEMA			
	ohne		mit		ohne		mit	
	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m
Fluorid	1,9	11968	2,0	10279	0,7	10380	0,7	9514
Chlorid	2,7	7730	1,8	18267	1,0	6434	0,6	13003
Bromid	4,3	998	1,7	11738	2,9	1892	0,6	12118
Bromat	3,9	839	2,2	10982	1,9	2587	0,6	9723
Nitrit	4,3	1474	2,2	12801	1,3	4169	0,6	9023
Nitrat	4,5	637	2,4	9835	0,8	3500	0,6	11239
Sulfat	1,3	20047	1,9	16601	0,4	13758	0,5	12826
Phosphat	1,3	14972	2,0	14938	0,3	13656	0,5	11784

	A150502II DMEA				A250402I EDMA			
	ohne		mit		ohne		mit	
	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m
Fluorid	1,3	3513	1,7	2647	0,9	9452	0,9	8938
Chlorid	1,4	2000	2,4	5730	2,3	2685	2,8	2628
Bromid	1,4	441	0,8	5904	1,9	950	1,4	1578
Bromat	1,3	454	1,0	5455	1,7	2730	1,7	4744
Nitrit	1,0	2228	2,2	2927	2,7	1583	2,6	1765
Nitrat	3,1	784	1,2	5955	1,8	397	1,3	5122
Sulfat	0,4	1791	1,7	5431	0,9	15773	0,7	12360
Phosphat	0,3	5431	1,1	4850	0,6	20278	0,5	17851

Auch bei den mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen hergestellten TEA- und DEMA-Säulen verändern sich die Zahl der theoretischen Böden für Fluorid, Sulfat und Phosphat nicht. Alle anderen Anionen erfahren eine deutliche Erhöhung dieses Wertes. Das gleiche Bild findet man bei der DMEA-Säule, wobei hier auch Sulfat eine Erhöhung erfährt. Bei der unpolaren EDMA-Säule bleiben die Werte für Fluorid, Chlorid, Sulfat und Phosphat gleich, während die anderen Anionen eine positive Beeinflussung erfahren.

Auch hier sollen die Veränderungen in der für alle Säulen üblichen Art dargestellt werden. Dazu sind in der folgenden Tabelle 5-23 die Steigungen und Achsenabschnitte aus der Auftragung der Konzentration an Perchlorsäure gegen den Logarithmus des  $k$ -Wertes angegeben.

**Tabelle 5-23.**

*Steigung und Achsenabschnitte aus der Auftragung der Konzentration der Perchlorsäure gegen den  $\log k$ -Wert für alle mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen hergestellten Säulen.*

	A100402II TEA		A270302 DEMA		A150502II DMEA		A250402I EDMA	
	Steigung	Achsena.	Steigung	Achsena.	Steigung	Achsena.	Steigung	Achsena.
Fluorid	0,31	-0,39	0,41	-0,05	0	-0,07	-0,66	0,19
Chlorid	-0,78	0,06	-2,47	0,98	-4,31	1,30	-2,72	1,58
Bromid	-1,41	0,63	-4,62	1,67	-3,49	1,68	-2,41	1,83
Bromat	-3,21	0,55	-5,67	1,54	-1,22	1,20	-3,92	1,83
Nitrit	-2,36	0,44	-4,89	1,44	-2,00	1,26	-1,75	1,84
Nitrat	-4,91	0,95	n.b.	n.b.	-4,71	1,96	-1,73	1,99
Sulfat	0,08	0,33	-1,07	1,22	-2,37	1,47	-3,33	1,66
Phosphat	0,08	0,49	-0,71	1,37	-1,42	1,39	-1,65	1,35

Für Fluorid findet man bei der Steigung einen von DEMA zu EDMA sinkenden Wert. Der Wert für TEA bleibt hier unbeachtet, da die entsprechenden Peaks im Totvolumen liegen. Für Chlorid zeigt sich wie schon im letzten Abschnitt ein Anstieg der negativen Steigung bis zum DMEA und bei EDMA ein leicht geringerer Wert. Bromid zeigt hier einen deutlichen Anstieg beim DEMA-Wert, während diese bei DMEA und EDMA wieder geringer ausfallen. Ebenso verhält sich Nitrit, während Bromat nach einer Steigerung im DEMA-Wert bei DMEA abfällt und bei EDMA wieder auf dem Niveau des TEA-Wertes ist. Nitrat zeigt eine stabile Steigung bis zur DMEA-Säule, während die negative Steigung bei EDMA deutlich geringer ausfällt. Sulfat und Phosphat zeigen bei der TEA-Säule eine leicht positive Steigung, die sich dann mit

den unpolareren Säulen ins Negative verschiebt, wobei dieser Effekt bei Sulfat ausgeprägter ist als bei Phosphat.

### 5.3.4 Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten

Zum Abschluß sind die Brutto- und Netto-retentionszeiten sowie Retentionsfaktoren aller acht Anionen für die mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten hergestellten Anionenaustauscher in der folgenden Tabelle 5-24 dargestellt. Ferner werden auch die absoluten und prozentualen Veränderungen der Retentionsfaktoren bezogen auf die Werte aus den Messungen ohne Perchlorsäure-Zusatz angegeben.

**Tabelle 5-24.**

*Brutto- und Netto-retentionszeiten sowie Retentionsfaktoren aller acht Anionen für die mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten hergestellten Anionenaustauschern. Dabei bedeutet „ohne“, daß der Eluent nur aus 15 mMol/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> besteht, während bei „mit“ noch 0,1 mMol/l HClO<sub>4</sub> zugefügt sind. „n.b.“ bedeutet, daß für diese Anionen keine Werte bestimmt werden können. Außerdem werden die absolute bzw. prozentuale Änderung der Retentionsfaktoren bezogen auf die Werte ohne Perchlorsäure-Zusatz angegeben.*

A240402I TEA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	1,65	0,50	0,43	1,60	0,52	0,48	0,05	+11,63%
Chlorid	2,43	1,28	1,11	2,24	1,16	1,07	-0,04	-3,60 %
Bromid	4,65	3,50	3,04	3,53	2,45	2,27	-0,77	-25,33 %
Bromat	4,38	3,23	2,81	3,13	2,05	1,90	-0,91	-32,38 %
Nitrit	3,68	2,53	2,20	2,95	1,87	1,73	-0,47	-21,36 %
Nitrat	7,36	6,21	5,40	4,43	3,35	3,10	-2,30	-42,59 %
Sulfat	3,91	2,76	2,40	3,74	2,66	2,46	0,06	+2,50 %
Phosphat	5,27	4,12	3,58	5,07	3,99	3,69	0,11	+3,07 %

A100402I DEMA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	2,35	1,22	1,08	2,26	1,16	1,05	-0,03	-2,78 %
Chlorid	11,42	10,29	9,11	6,88	5,78	5,25	-3,86	-42,37 %
Bromid	55,78	54,65	48,36	19,31	18,21	16,55	-31,81	-65,78 %
Bromat	n.b.	n.b.	n.b.	11,38	10,28	9,35	n.b.	n.b.
Nitrit	27,46	26,33	23,30	11,38	10,28	9,35	-13,95	-59,87 %
Nitrat	104,25	103,12	91,26	27,09	25,99	23,63	-67,63	-74,11 %
Sulfat	21,51	20,38	18,04	16,82	15,72	14,29	-3,75	-20,79 %
Phosphat	28,24	27,11	23,99	24,31	23,21	21,10	-2,89	-12,05
A150502I DMEA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	2,63	1,48	1,29	2,52	1,38	1,21	-0,08	-6,20 %
Chlorid	25,79	24,64	21,43	10,80	9,66	8,47	-12,96	-60,56 %
Bromid	29,69	28,54	24,82	17,18	16,04	14,07	-10,75	-43,31 %
Bromat	62,55	61,40	53,39	15,69	14,55	12,76	-40,63	-76,10 %
Nitrit	29,88	28,73	24,98	15,39	14,25	12,50	-12,48	-49,96 %
Nitrat	56,93	55,68	48,42	40,47	39,33	34,50	-13,92	-28,75 %
Sulfat	38,42	37,27	32,41	22,18	21,04	18,46	-13,95	-43,04 %
Phosphat	29,61	28,46	24,74	23,15	22,01	19,31	-5,43	-21,95 %
A240402II EDMA								
	Ohne HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Mit HClO <sub>4</sub> -Zusatz			Änderung k	
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	Δk <sub>absolut</sub>	Δk <sub>prozentual</sub>
Fluorid	2,97	1,84	1,63	2,83	1,68	1,46	-0,17	-10,43 %
Chlorid	39,77	38,64	34,19	32,74	31,59	27,47	-6,72	-19,65 %
Bromid	41,44	40,31	35,67	32,25	31,14	28,05	-7,62	-21,36 %
Bromat	68,53	67,40	59,65	20,39	19,19	15,99	-43,66	-73,19 %
Nitrit	32,69	31,56	27,93	23,02	21,81	18,02	-9,91	-35,48 %
Nitrat	126,06	124,93	110,56	85,89	84,74	73,69	-36,87	-33,35 %
Sulfat	57,49	56,36	49,88	29,70	28,55	24,83	-25,05	-50,22 %
Phosphat	28,69	27,56	24,39	17,36	16,30	15,38	-9,01	-36,94 %

Auch hier ist eine mehr oder weniger ausgeprägte Verkürzung der Retentionszeiten durch Zusatz von 0,1 mMol/l Perchlorsäure zum Eluenten bei allen acht Standardanionen erkennbar.

Bei der TEA-Säule fallen die Veränderungen insgesamt relativ gering aus. Fluorid, Chlorid, Sulfat und Phosphat werden kaum beeinflusst. Bei den drei Anionen Bromid, Bromat und Nitrit ist die Reduzierung ungefähr gleich und Nitrat zeigt die größte Verkürzung der Retentionszeit.

Bei der DEMA-Säule wird Fluorid wiederum so gut wie nicht beeinflusst. Stärker werden hier Chlorid, Sulfat und Phosphat verkürzt. Bromid und Nitrit liegen wieder ungefähr gleich und die Retentionszeit von Nitrat wird am deutlichsten verändert.

Die DMEA-Säule zeigt deutliche Unterschiede. Hier wird Chlorid sehr deutlich verändert. Bromid und Nitrit verhalten sich wieder gleich. Sulfat wird hier sehr viel mehr beeinflusst als Phosphat. Die deutlichste Verkürzung erfährt hier das Anion Bromat, während die Veränderung bei Nitrat viel geringer ausfällt.

Bei der EDMA-Säule sind wiederum die Veränderungen für die am Anfang der Elutionsreihenfolge stehenden Anionen Fluorid, Phosphat, Nitrit, Chlorid, Bromid und Sulfat relativ gering. Trotzdem kommt es zu Änderungen in der Reihenfolge. Deutlich wird die Retentionszeit des Bromats verkürzt und es schiebt sich damit in der Reihenfolge nach vorne. Auch die Reduzierung der Retentionszeit für Nitrat ist deutlich erkennbar, führt jedoch nicht zu einer Änderung der Elutionsreihenfolge.

**Tabelle 5-25.**

*Asymmetrie der Peaks und Zahl der theoretischen Böden für die drei chloromethylierten Säulen. Dabei bedeutet „ohne“, daß der Eluent nur aus 15 mMol/l Carbonat bestand, während „mit“ bedeutet, daß er zusätzlich 0,1 mMol/l Perchlorsäure beinhaltet.*

	A240402I TEA				A100402I DEMA			
	ohne		mit		ohne		mit	
	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m
Fluorid	1,8	11441	1,9	10388	1,2	8560	1,1	7199
Chlorid	1,8	13239	1,3	18706	2,2	7848	0,5	20311
Bromid	3,6	2913	1,6	13272	3,4	3783	0,6	19609
Bromat	3,8	1526	1,6	12344	n.b.	n.b.	0,7	14662
Nitrit	3,3	3697	1,8	11987	3,2	3997	0,7	16473
Nitrat	4,1	1442	1,8	11598	2,0	5695	0,7	19677
Sulfat	1,3	17152	1,1	18620	0,6	19123	0,5	18738
Phosphat	1,2	14741	1,0	15118	0,6	18283	0,5	16930

	A150502I DMEA				A240402II EDMA			
	ohne		mit		Ohne		mit	
	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m	Asym.	TP/m
Fluorid	1,0	11480	1,0	11292	0,8	8438	0,7	7482
Chlorid	1,7	2893	2,9	5602	3,4	1826	0,3	17957
Bromid	0,6	938	2,7	2904	1,7	1888	0,3	16434
Bromat	1,6	5223	1,4	6804	2,4	1865	0,3	12892
Nitrit	1,2	4591	1,5	5903	2,9	1321	0,4	13183
Nitrat	1,9	4039	1,4	5306	0,9	1209	0,4	14223
Sulfat	0,5	12708	0,6	11566	0,6	12016	0,5	10482
Phosphat	0,5	12435	0,5	12376	0,5	14843	0,3	11303

Auch bei den mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten hergestellten Säulen bleibt die Zahl der theoretischen Böden pro Meter für die Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat so gut wie gleich. Alle anderen Anionen erfahren eine positive Beeinflussung durch den Zusatz von 0,1 mMol Perchlorsäure zum Eluenten.

Auch hier sollen die obigen Veränderungen in der für alle Funktionalisierungen gewählten Darstellung durch Auftragung der Konzentration an Perchlorsäure gegen den Logarithmus des

k-Wertes verdeutlicht werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5-26 als Geradensteigung und Achsenabschnitt aufgeführt.

**Tabelle 5-26.**

*Geradensteigungen und Achsenabschnitte aus der Auftragung der Perchlorsäure-Konzentration gegen den log k-Wert für alle mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten hergestellten Säulen.*

	A240202I TEA		A100402I DEMA		A150502I DMEA		A240402II EDMA	
	Steigung	Achsenabschnitt	Steigung	Achsenabschnitt	Steigung	Achsenabschnitt	Steigung	Achsenabschnitt
Fluorid	0,48	-0,37	-0,12	0,03	-0,27	0,11	-0,48	0,21
Chlorid	-0,16	0,05	-2,39	0,96	-4,60	1,39	-0,95	1,53
Bromid	-1,27	0,48	-4,65	1,68	-2,46	1,39	-1,05	1,55
Bromat	-1,69	0,45	n.b.	n.b.	-6,21	1,73	-5,72	1,78
Nitrit	-1,04	0,34	-3,96	1,37	-3,00	1,39	-1,90	1,44
Nitrat	-2,41	0,73	-5,86	1,96	-1,47	1,69	-1,76	2,04
Sulfat	0,10	0,38	-1,01	1,26	-2,44	1,51	-3,03	1,69
Phosphat	0,13	0,55	-0,55	1,38	-1,07	1,39	-2,00	1,39

Bei Fluorid zeigen sich bei den Steigungen keine signifikanten Unterschiede. Bei Chlorid steigt sich die negative Steigung von TEA zu DEMA und DMEA sehr deutlich, während sie beim EDMA wieder geringer ausfällt. Bei Bromid wächst sie von TEA zu DEMA und fällt dann bei DMEA und EDMA wieder ab. Für Bromat ist sie bei den unpolaren Aminen DMEA und EDMA deutlich größer, wobei die Werte hier ungefähr gleich sind. Bei Nitrit findet sich bei den polaren Aminen ein Anstieg, der bis zum DMEA anhält und dann bei EDMA wieder abfällt. Nitrat zeigt von TEA zu DEMA wieder einen starken Anstieg, während er bei den sehr ähnlichen unpolaren Aminen sehr viel geringer ausfällt. Sulfat und Phosphat zeigen einen Anstieg der Negativität der Steigung vom polaren zum unpolaren Amin, die beim Sulfat etwas ausgeprägter ist.

Für alle Arten der Funktionalisierung wurde eine Auftragung des log k-Wertes gegen die Konzentration an Perchlorsäure im Eluenten vorgenommen. Dabei wurde letztere nicht logarithmiert, da im ersten Teil der Messungen die Konzentration an  $\text{HClO}_4$  0 ist und deren Logarithmus nicht definiert ist. Damit läßt sich aus der Steigung der erhaltenen Geraden nicht direkt auf das Ladungsverhältnis zwischen Analyt und Eluent schließen. Bei Anwendbarkeit des vorgestellten Retentionsmodells sollten jedoch die Steigungen aller einwertigen Anionen ungefähr gleich sein. Dies ist jedoch nie der Fall. Auch die beiden mehrwertigen Anionen



Sulfat und Phosphat, die näherungsweise beide als zweiwertig angesehen werden können, sollten laut Retentionsmodell ungefähr dieselbe Steigung zeigen, die doppelt so hoch sein sollte wie für einwertige Anionen. Hier findet man bei den polaren TEA-Säulen zumindest sehr ähnliche Werte, im Vergleich zu den einwertigen Anionen liegen sie insgesamt jedoch meist niedriger. Damit zeigt sich, dass dieses einfache Retentionsmodell für einen monovalenten Eluenten im Fall der Perchlorsäure nicht angewendet werden kann. Im Gegensatz dazu war es jedoch für die Variation der Carbonat-Konzentration in Abschnitt 5.3.1 durchaus verwendbar.

### 5.3.5 Versuch der Erklärung der Beeinflussung der einzelnen Anionen

Trotzdem kann man in allen Meßreihen einige Trends erkennen. Diese Gemeinsamkeiten sollen hier kurz zusammengefaßt werden, bevor versucht wird, diese mit Hilfe physikalisch-chemischer Größen zu erklären.

Der Einfluß auf die Retentionszeit ist bei Fluorid relativ gering. Auch bei Chlorid und den beiden mehrwertigen Anionen Sulfat und Phosphat ist die Veränderung geringer. Sehr deutlich werden die einwertigen Anionen, besonders Nitrit und Bromat, beeinflusst, wobei es hier meist auch zu einer Veränderung in der Elutionsreihenfolge kommt. Auch bei Bromid ist diese Verkürzung deutlich. Die größte Verkürzung der Retentionszeit findet man aber bei fast allen Säulen für das Anion Nitrat

Die eingangs erwähnte Unterteilung der verschiedenen Anionen entspricht einer Einteilung nach dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen nach Pearson (HSAB) [Pearson, 1968 I und II]. Fluorid, Sulfat und Phosphat gelten als harte, wenig polarisierbare Anionen, ebenso wie die Eluentanionen Carbonat und Hydroxid. Chlorid, Bromat und Nitrit liegen in einem Grenzbereich. Nitrat und Bromid sind ebenso wie das Eluentanion Perchlorat weiche, stark polarisierbare Anionen, die nur wenig hydratisiert sind [Kläntschi et al., 1996]. Damit läßt sich der starke Einfluß eines Perchlorsäure-Zusatzes zum Carbonat-Eluenten auf die Anionen Nitrat und Bromid erklären, da hier der Einfluß des ähnlichen Anions Perchlorat besonders zum Tragen kommt. Weiterhin kann man auf diese Art feststellen, daß die Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat besonders durch die ihnen ähnlichen Eluent-Anionen Carbonat und Hydroxid beeinflusst werden. Bei den drei im Grenzbereich liegenden Anionen ist der Einfluß der Perchlorsäure auf Bromat und Nitrit deutlich größer als für Chlorid. So kam Nowak in seiner Dissertation zu ähnlichen Ergebnissen, die er kurz wie folgt zusammenfaßte:

„Harte, stark hydratisierte Analyten (z.B. Fluorid) werden im wesentlichen durch harte, stark hydratisierte Eluent-Ionen wie Hydroxid beeinflusst.

Weiche, wenig hydratisierte Anionen wie Nitrat werden vorwiegend durch Eluent-Ionen der gleichen Charakteristik eluiert (z.B. Perchlorat).

Anionen, zwischen diesen Grenzfällen werden in ihrer Retention durch alle Eluentenkomponenten maßgeblich beeinflusst.“ [Nowak, 1999]

Um die obigen Aussagen aus den eigenen Meßergebnissen und die schon von Nowak gewonnen Erkenntnisse zu bekräftigen, sollen erst einmal die Ionenradien der einzelnen Anionen betrachtet werden. Zusätzlich soll zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Ladungen das Ionenpotential verglichen werden. Dieses berechnet sich aus den Ionenradien nach folgender Formel:

$$\Phi = \frac{q}{r} [nm^{-1}] \quad [\text{ethz, 2004}]$$

Die einzelnen Werte enthält Tabelle 5-27 für die einzelnen Analyt- und Eluent-Anionen.

**Tabelle 5-27.**

*Ionenradien und Ionenpotential verschiedener Anionen.*

Anion	Ionenradius / pm	Ionenpotential / nm <sup>-1</sup>
Carbonat	178 <sup>2)</sup>	22,5
Hydroxid	133 <sup>2)</sup>	7,5
Perchlorat	240 <sup>2)</sup>	4,2
Fluorid	136 <sup>1)</sup>	7,4
Chlorid	181 <sup>1)</sup>	5,5
Bromid	195 <sup>1)</sup>	5,1
Bromat	154 <sup>2)</sup>	6,5
Nitrit	192 <sup>2)</sup>	5,2
Nitrat	179 <sup>2)</sup>	5,6
Sulfat	258 <sup>2)</sup>	7,8
Phosphat	280 <sup>3)</sup>	10,7

Die Werte in obiger Tabelle stammen aus verschiedenen Quellen: 1) diese Werte stammen aus [Atkins, 1990]; 2) stammen aus [Jenkins und Thakur, 1979] und 3) ist ein geschätzter Wert aus [Nowak, 1999].

Ein Vergleich der Ionenradien der Eluent- mit denen der Analytanionen kann keinen Zusammenhang mit den obigen Feststellungen herstellen. Ähnliche Werte findet man hier für Carbonat, Nitrat, Chlorid, Nitrit und Bromid und für Hydroxid und Fluorid. Bromat liegt mit 154 pm zwischen diesen beiden Gruppen. Als dritte Gruppe ähneln sich die Ionenradien von Perchlorat, Sulfat und Phosphat.

Betrachtet man das Ionenpotential, so hebt sich der Wert für das Carbonat deutlich von allen anderen ab. Am ehesten kommt das Phosphation noch in diese Größenordnung. Hydroxid zeigt hier dieselbe Größenordnung wie Fluorid, Sulfat und eingeschränkt Bromat, das zwischen den Werten für Hydroxid und Perchlorat liegt. Letzteres hingegen weist den kleinsten Wert für das Ionenpotential auf. Ähnliche Werte findet man für Chlorid, Bromid, Nitrit und Nitrat. Ansatzweise findet man im Ionenpotential dieselbe Einteilung der Anionen wie es die Meßergebnisse aus diesem Kapitel zeigen.

Als nächstes soll eine weitere physikochemische Größe, nämlich die Freie Enthalpie der Solvation für die einzelnen Anionen betrachtet werden. Die Werte wurden nach der folgenden Formel berechnet:

$$\Delta G = -\frac{1}{2} \left( \frac{z_i^2 e^2 N_A}{4\pi \epsilon_0 r_i} \right) \left[ 1 - \left( \frac{1}{\epsilon_r} \right) \right] \quad [\text{Atkins, 1990}]$$

Dabei ist  $z_i$  die Ladung des Anions,  $r_i$  der Ionenradius,  $\epsilon_r$  die relative Dielektrizitätskonstante von Wasser,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $e$  die Elementarladung und  $N_A$  die Avogadro'sche Konstante. Die entsprechenden Werte für die Analyt- und Eluent-Anionen sind in der folgenden Tabelle 5-28 aufgeführt.

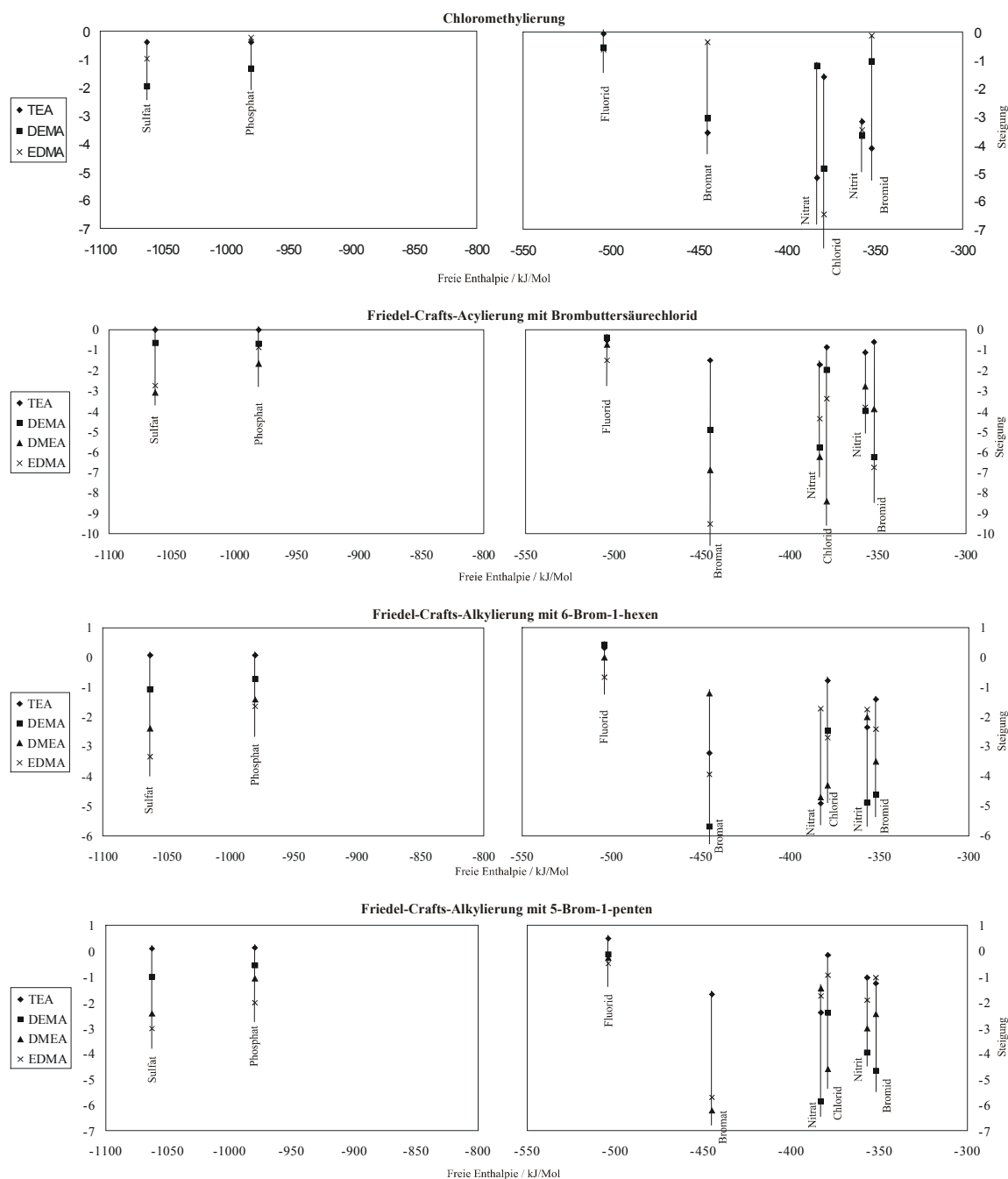
**Tabelle 5-28.**

*Werte für die Freie Enthalpie der Solvation für alle Anionen.*

	$\Delta G / \text{kJmol}^{-1}$
Carbonat	-1541
Hydroxid	-516
Perchlorat	-286
Fluorid	-504
Chlorid	-379
Bromid	-352
Bromat	-445
Nitrit	-357
Nitrat	-383
Sulfat	-1063
Phosphat	-2204

Auch hier findet man deutliche Unterschiede bei den Eluent-Anionen. Dabei liegen die Werte für Carbonat, Sulfat und Phosphat in derselben Größenordnung. Dabei wurde für Phosphat eine formale Ladung von 3 eingesetzt, obwohl im bei den hier benutzten Eluenten Phosphat real als Hydrogenphosphat  $\text{HPO}_4^{2-}$  vorliegt. Setzt man nun  $-2$  als Ladung ein, so reduziert sich der Wert auf  $-980 \text{ kJ/mol}$ . Damit ergeben sich wieder verschiedene Gruppierungen aus obiger Tabelle. Carbonat zeigt einen ähnlichen Wert wie Sulfat und Phosphat. Hydroxid liegt in derselben Größenordnung wie Fluorid und eingeschränkt auch Bromat. Der Wert von Perchlorat paßt größenordnungsmäßig zu denen von Chlorid, Bromid, Nitrit und Nitrat. Diese Gruppierungen erhärten wiederum zum größten Teil die Ergebnisse der Messungen aus diesem Kapitel.

Zur weiteren Betrachtung wurden die Werte für die Freie Enthalpie der Solvation der einzelnen Anionen gegen die in den vorigen Abschnitten ermittelten Geradensteigungen aufgetragen. Das Ergebnis ist in der folgenden Abbildung 5-10 dargestellt.



**Abbildung 5-10.**

Auftragung der Freien Enthalpie der Solvation gegen die Steigungen aus allen Arten der Funktionalisierung. Dabei ist zu beachten, daß zur besseren Übersichtlichkeit das Diagramm in zwei Teile geteilt wurde.

Es ergeben sich ähnliche Bilder für alle Arten der Funktionalisierung. Auch die Beobachtungen für die einzelnen Anionen sind bei allen vier Bildern sehr ähnlich. Für die beiden mehrwertigen Anionen Sulfat und Phosphat sind die Meßpunkte in der Reihe der Polarität angeordnet, nur die Chloromethylierung bildet hier eine Ausnahme. Die Werte für Fluorid liegen immer sehr eng beieinander. Hier bleibt auch die Reihenfolge der Polarität streng erhalten. Die Punkte für Bromat liegen sehr weit auseinander und zeigen für die

Chloromethylierung eine Umkehrung in der Reihenfolge der Polarität. Auch bei Nitrat ist diese Umkehrung für die Chloromethylierung zu erkennen, während sie für die übrigen Anionen nicht ausgeprägt erkennbar ist, jedoch liegen die Meßwerte für Nitrit hier sehr viel dichter zusammen als für alle anderen Arten der Funktionalisierung. Bei den beiden Funktionalisierungen mittels Friedel-Crafts-Alkylierung fällt auf, daß sowohl für Nitrit als auch Bromid, die Werte für das polare Amin TEA und das unpolare EDMA sehr dicht beieinander liegen, während die beiden anderen Amine deutlich davon abweichen. Bei der Friedel-Crafts-Acylierung ergibt sich für Nitrat und Chlorid, daß das unpolare EDMA immer mitten zwischen den polareren Aminen liegt.

Einerseits zeigt sich in obiger Abbildung ein ähnliches Verhalten für die einzelnen Anionen, was die Gruppierungen, wie sie aufgrund der bisher betrachteten physikalisch-chemischen Größen vorgenommen wurden, rechtfertigt. Andererseits zeigt aber jede Art der Funktionalisierung ein eigenes Bild. Dies bedeutet, daß die Selektivität auch stark durch die spezifischen Wechselwirkungen zwischen Analyt und der durch ihre chemische Umgebung charakterisierten fixierten Austauscherguppe geprägt wird.

Als letztes soll die Hydratisierungsenthalpie der einzelnen Anionen betrachtet werden. Diese wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\Delta H = -69920 \frac{q^2}{r_{eff}} \text{ kJmol}^{-1} \quad [\text{ethz, 2004}]$$

Dabei ist  $q$  die formale Ladung des Ions und  $r_{eff}$  der effektive Ionenradius, der sich aus dem Radius des Ions und  $r_0$  bei Wasser zusammensetzt. In der folgenden Tabelle 5-29 sind die so berechneten Werte für alle Analyt- und Eluent-Anionen aufgeführt.

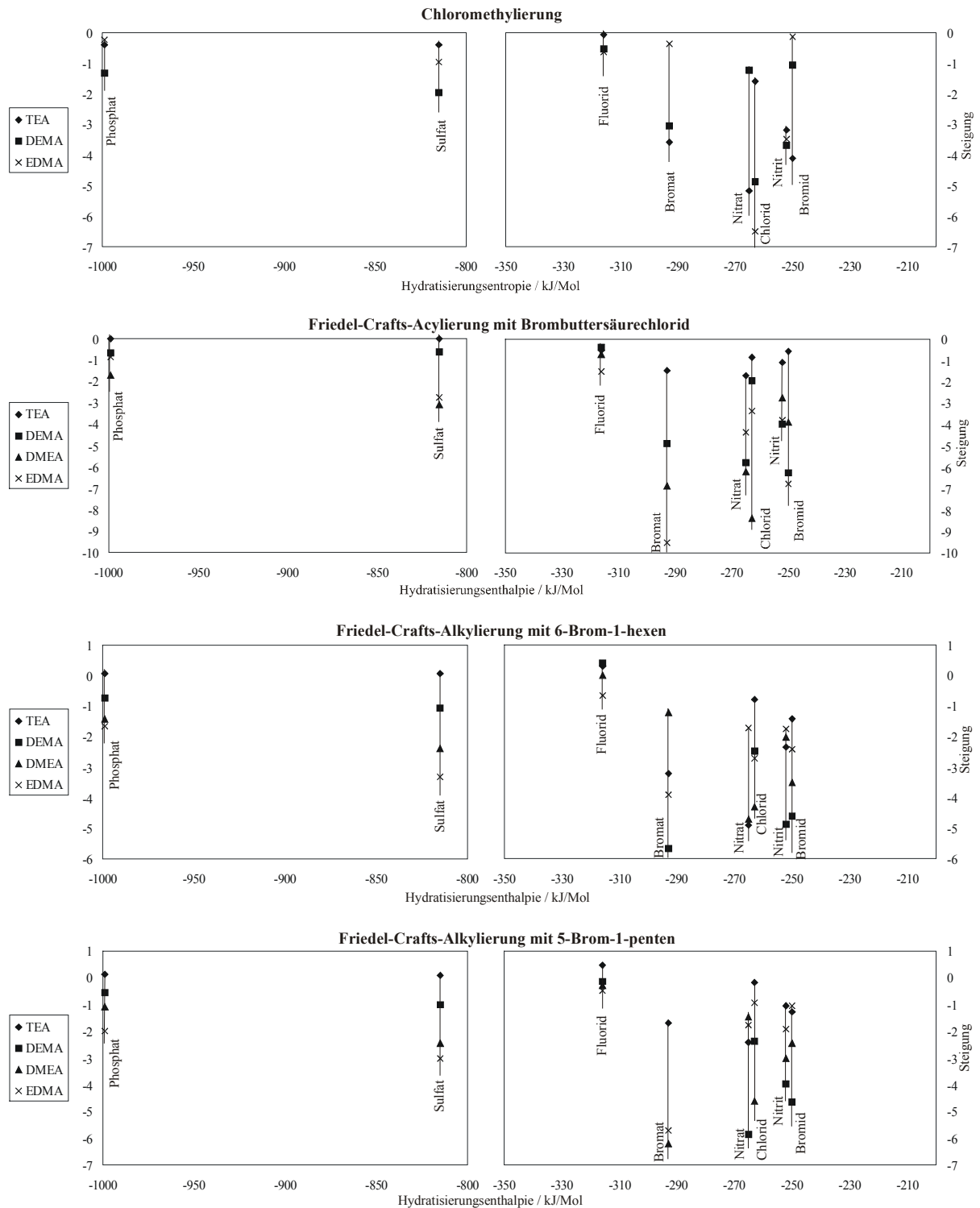
**Tabelle 5-29.**

*Berechnete Hydratisierungsenthalpien für alle betrachteten Analyt- und Eluent-Anionen.*

Hydratisierungsenthalpie / kJmol <sup>-1</sup>	
Carbonat	-1063
Hydroxid	-321
Perchlorat	-215
Fluorid	-316
Chlorid	-263
Bromid	-250
Bromat	-293
Nitrit	-252
Nitrat	-265
Sulfat	-815
Phosphat	-1724

Auch bei diesen Werten kann man wieder einige Gruppierungen vornehmen. Carbonat zeigt auch hier wieder den höchsten Wert, der sich in etwa auch bei den mehrwertigen Anionen Sulfat und Phosphat wiederfindet. Dabei wurde für Phosphat wiederum formal die Ladung  $-3$  eingesetzt, obwohl es eigentlich in der Stufe  $-2$  vorliegt. Hydroxid, Fluorid und eingeschränkt Bromat bilden eine weitere Gruppe und schließlich Perchlorat, Chlorid, Bromid, Nitrit und Nitrat eine dritte.

Auch hier soll eine Auftragung der Hydratisierungsenthalpie der einzelnen Anionen gegen die in den vorangegangenen Abschnitten ermittelten Geradensteigungen erfolgen. Dies ist in der folgenden Abbildung 5-11 dargestellt.



**Abbildung 5-11.**

Auftragung der Hydratisierungsenthalpie gegen die Geradensteigung für alle Arten der Funktionalisierung. Dabei ist zu beachten, daß zur besseren Übersichtlichkeit das Diagramm in zwei Teile aufgeteilt wurde.

Auch hier zeigen sich die Ähnlichkeiten bei den beiden Meßreihen, deren Anionenaustauscher mittels Friedel-Crafts-Alkylierung hergestellt wurden. Diese unterscheiden sich deutlich von den beiden anderen Arten der Funktionalisierung. Auffällig



ist auch wiederum die Umkehr in der Reihenfolge der Polarität bei den chloromethylierten Säulen im Gegensatz zu allen anderen Materialien. Die Meßpunkte für Fluorid liegen wieder alle dicht zusammen, was durch seine frühe Elution begründet ist. Es steht in der Selektivitätsreihe, gegeben durch Sulfat > Iodid > Nitrat > Bromid > Chlorid > Hydrogencarbonat > Fluorid > Hydroxid [Stahlberg, 1999], am Ende hinter allen anderen Anionen. Jedoch lassen sich durch die obige Abbildung die besondere Beeinflussung des Nitrats oder das ähnliche Verhalten von Bromat und Nitrit nicht nachvollziehen. Dagegen zeigt sich eine große Ähnlichkeit beim Verhalten des Phosphats, während dies beim Sulfat schon weniger stark ausgeprägt ist.

Insgesamt kann man die Beeinflussung der einwertigen Anionen durch Perchlorat durch Ähnlichkeiten der oben betrachteten physikalisch chemischen Größen erklären. Dies gilt jedoch nicht für die besonders starke Beeinflussung des Nitrats. Auch für Bromat liegt der Zahlenwert der oben betrachteten Größen meist zwischen den Werten von Hydroxid und Perchlorat. Ferner liefern die betrachteten Werte keine ausreichende Begründung für die starke Beeinflussung der mehrwertigen Anionen durch Hydroxid, wie es in Kapitel 5.2 betrachtet wurde.

Ein weitere wichtiger Einfluß der Perchlorsäure ist die Verbesserung der Werte für die Asymmetrie der Peaks und die Zahl der theoretischen Böden pro Meter. Die Form der Peaks, die v.a. bei längeren Retentionszeiten ein deutliches Tailing aufweisen, werden „verschönt“. Das Tailing wird deutlich gemildert und z.T. ganz behoben. In einigen Fällen findet man sogar ein leichtes Fronting der Peaks. Die Werte für die theoretischen Böden pro Meter Säule erhöhen sich sehr stark durch den Einsatz von Perchlorsäure. Somit erhält man auch für erst nicht so gut erscheinende Säulen durch Zusatz von Perchlorsäure sehr schöne Chromatogramme, die eine schnelle und effiziente Chromatographie ermöglichen.

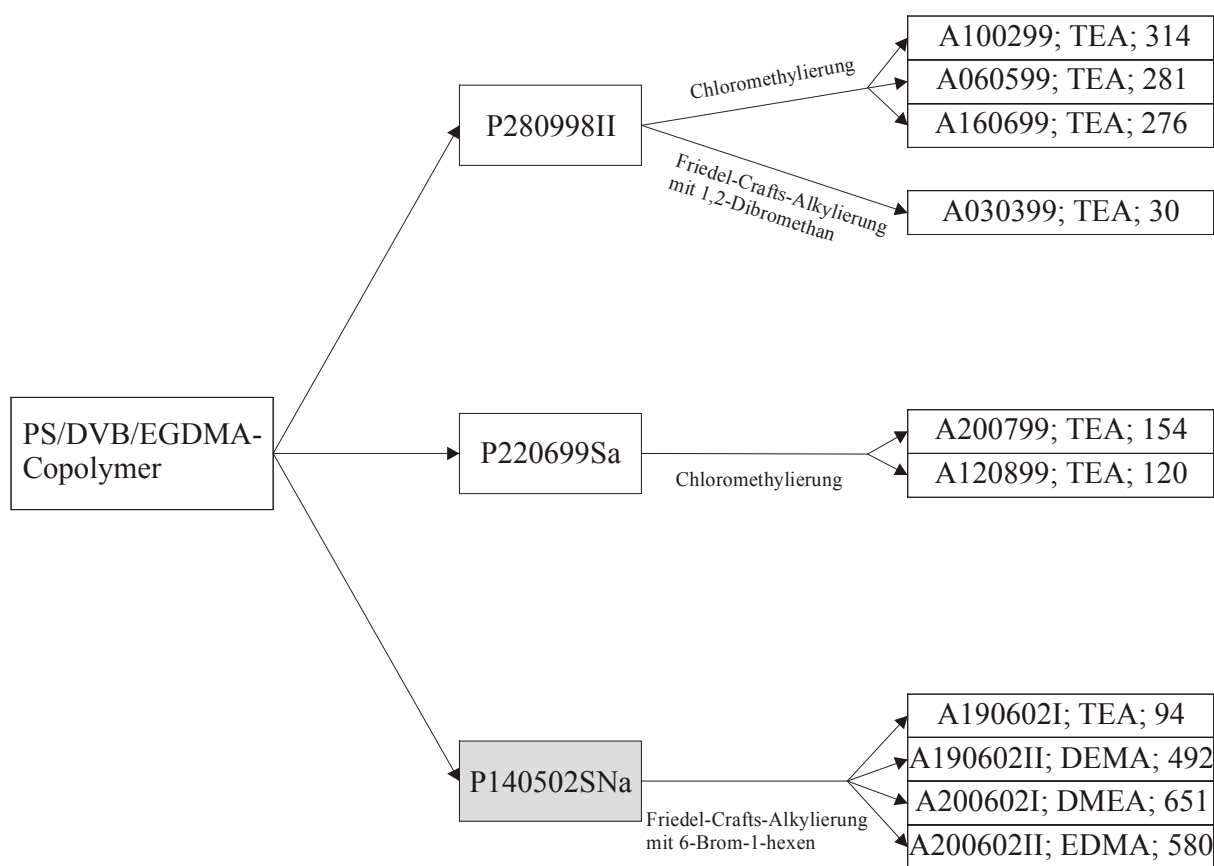
Zusammenfassend konnte in den Untersuchungen dieses Kapitels die Beeinflussung der Selektivität durch die folgenden Faktoren dargestellt werden:

- Die Größe des Analytanions (in hydratisierter Form) bzw. seine Polarisierbarkeit
- Spezifische Wechselwirkungen zwischen fixierter Austauschergruppe und Analyten
- Wechselwirkungen zwischen Analyten und Eluentanion

Der erste und letzte Punkt wurde durch die Ähnlichkeiten bei den betrachteten physikalischen Größen deutlich, während die Wechselwirkungen zwischen Analyt und Austauscherguppe durch ähnliches Verhalten der Friedel-Crafts-Alkylierungen und Unterschiede zu den beiden anderen Arten der Funktionalisierung gegeben ist.

## 6 Möglichkeiten zur Funktionalisierung unterschiedlicher Copolymere

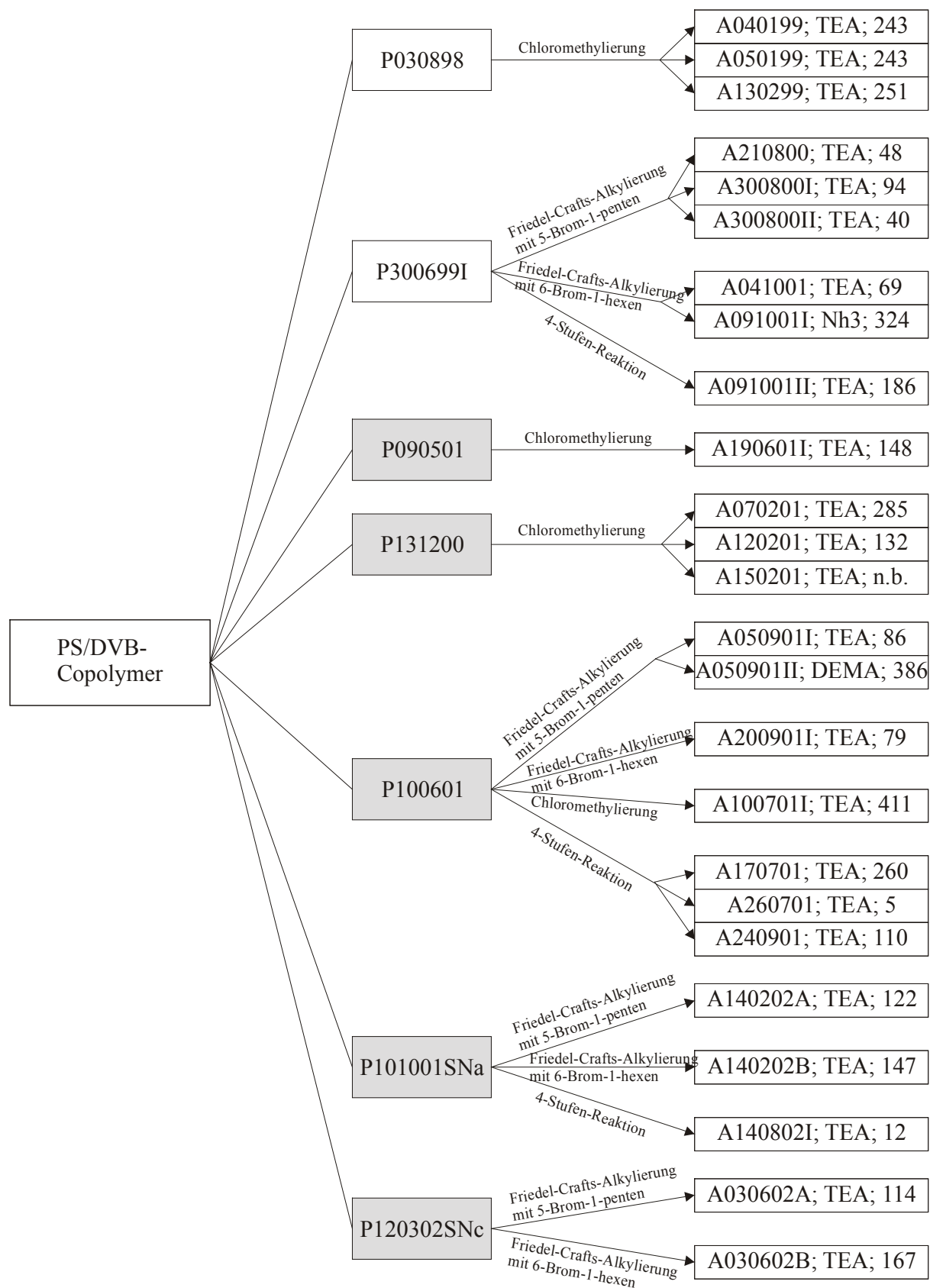
Da in diesem Kapitel viele verschiedene Anionenaustauscher betrachtet und miteinander verglichen werden sollen, wird zu Beginn ein schematischer Überblick über Grundpolymer und Art der Funktionalisierung der einzelnen Austauscher gegeben. Dazu sollen in einer ersten Graphik alle erwähnten Materialien, die ein PS/DVB/EGDMA-Copolymer besitzen und ausführlich in Kapitel 6.1 betrachtet werden, aufgezeigt werden. Dabei sind die nach neuer Rezeptur hergestellten Polymere grau unterlegt.



**Abbildung 6-1.**

Flußdiagramm der in Kapitel 6.1 und 6.2 verwendeten Anionenaustauscher auf Basis eines PS/DVB/EGDMA-Copolymers.

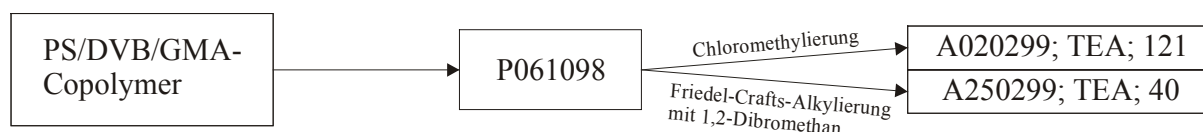
In der folgenden Abbildung werden alle in diesem Kapitel bearbeiteten Anionenaustauscher auf PS/DVB-Copolymer-Basis vorgestellt. Dabei sind alle nach neuer Rezeptur hergestellten Polymere grau unterlegt.



**Abbildung 6-2.**

Flußdiagramm aller in diesem Kapitel erwähnten Anionenaustauscher auf Basis eines PS/DVB-Copolymers soweit sie nicht schon in Kapitel 5 erwähnt wurden. Dabei ist zu beachten, daß es sich bei den 4-Stufen-Reaktionen um unterschiedliche Reaktionswege handelt, wie dies auch in Kapitel 6.4.3 dargestellt wird.

Zum Abschluß sollen auch die auf einem PS/DVB/GMA-Copolymer basierenden Anionenaustauscher graphisch in Abbildung 6-3 dargestellt werden.



**Abbildung 6-3.**

Flußdiagramm der im Kapitel 6.2 erwähnten Anionenaustauscher auf Basis eines PS/DVB/GMA-Copolymers.

## 6.1 Funktionalisierung verschiedener PS/DVB/EGDMA-Copolymere

### 6.1.1 PS/DVB/EGDMA-Copolymere nach alter Rezeptur polymerisiert

Betrachten wir zu Beginn die Charakteristika der in diesem Abschnitt behandelten Anionenaustauscher. In der folgenden Tabelle 6-1 sind sie nach Grundpolymer, Art der Funktionalisierung, Amin und Kapazität geordnet.

**Tabelle 6-1.**

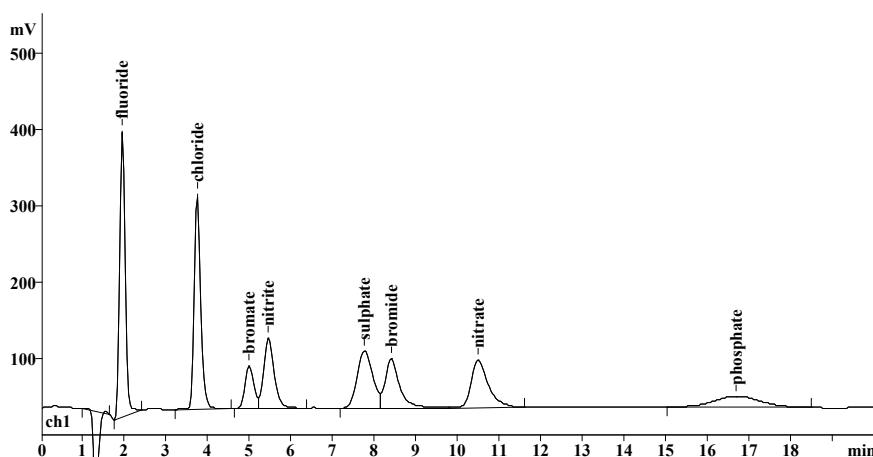
Charakteristika der in diesem Abschnitt behandelten Anionenaustauscher auf PS/DVB/EGDMA-Grundlage.

Anionenaustauscher	Grundpolymer	Funktionalisierung	Amin	Kapazität [ $\mu\text{Mol/g}$ ]
A100299	P280998II	Chloromethylierung	TEA	314
A060599	P280998II	Chloromethylierung	TEA	281
A160699	P280998II	Chloromethylierung	TEA	276
A200799	P220699Sa	Chloromethylierung	TEA	154
A120899	P220699Sa	Chloromethylierung	TEA	120
A030399	P280998II	Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan	TEA	30

Mit den beiden unterschiedlichen Grundpolymeren P280998II und P220699Sa wurden drei bzw. zwei mittels Chloromethylierung und TEA funktionalisierte Anionenaustauscher untersucht. Es zeigt sich, daß die Kapazitäten im selben Größenbereich liegen, was auf eine Reproduzierbarkeit der Funktionalisierung hinweist. Im Vergleich dazu liegen PS/DVB-Copolymere, die mittels Chloromethylierung funktionalisiert wurden, mit ihrer Kapazität in einem Größenbereich von 243 bzw. 251  $\mu\text{Mol/g}$ , so daß die Kapazität aller nach alter Vorschrift hergestellten Polymere sehr ähnlich ist.

Ferner fällt auf, daß die Kapazität des mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan hergestellten Anionenaustauschers deutlich geringer ist als bei der Funktionalisierung mittels Chloromethylierung. Dies bestätigt auch die Ergebnisse aus Kapitel 5.1, wo die Kapazität eines PS/DVB-Copolymers mit Chloromethylierung bei 411  $\mu\text{Mol/g}$  und mit Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan bei nur 6,4  $\mu\text{Mol/g}$  lag. Hier ist der Größenunterschied noch deutlicher, aber die Tendenz ist bei beiden Grundpolymeren gleich.

Die beiden Anionenaustauscher A100299 und A060599 wurden beide mit einem Carbonat-/Perchlorsäure-Eluenten (15 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$ ) an einer 761 Compact IC der Firma Metrohm getestet. Die folgende Abbildung 6-4 zeigt ein Chromatogramm aller acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Sulfat und Phosphat der Säule A100299.



**Abbildung 6-4.**

*Chromatogramm der acht Standardanionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Sulfat und Phosphat für Anionenaustauscher A100299.*

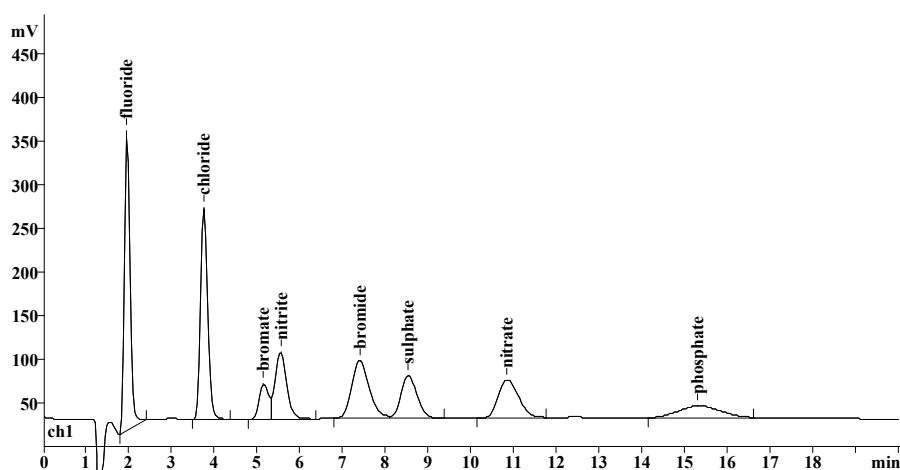
Die Retentionsreihenfolge für diese Säule ist Fluorid, Chlorid, Bromat, Nitrit, Sulfat, Bromid, Nitrat und als letztes Anion eluiert Phosphat. Damit ist die Elutionsreihenfolge vergleichbar mit der des chloromethylierten PS/DVB-Grundpolymers, das mit diesem Eluenten in Kapitel 5.3 betrachtet wird. Deshalb sollen in der folgenden Tabelle 6-2 die Brutto- und Netto-retentionszeiten der beiden auf einem PS/DVB/EGDMA-Copolymer basierenden Anionenaustauschern A100299 und A060599 mit dem in Kapitel 5.3 bereits betrachteten Anionenaustauscher A100701I verglichen werden. Der Eluent für alle Messungen war ein Carbonat-/Perchlorsäure-Gemisch (15 mMol/l Natriumcarbonat und 0,1 mMol/l Perchlorsäure).

**Tabelle 6-2.**

Brutto- und Nettoretentionszeiten der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat für die drei Anionenaustauscher A100299, A060599 und A100701I.

	A100299			A060599			A100701I		
	$t_R$	$t_S$	k	$t_R$	$t_S$	k	$t_R$	$t_S$	k
Fluorid	1,91	0,63	0,49	1,87	0,63	0,51	1,94	0,82	0,73
Chlorid	3,72	2,43	1,88	3,75	2,45	1,88	4,35	3,23	2,88
Bromid	8,40	7,13	5,61	8,54	7,24	5,57	10,99	9,87	8,81
Bromat	4,95	3,68	2,90	5,16	3,84	2,91	7,09	5,97	5,33
Nitrit	5,44	4,17	3,28	5,56	4,24	3,21	6,83	5,71	5,10
Nitrat	10,49	9,20	7,13	10,86	9,56	7,35	14,31	13,19	11,78
Phosphat	16,61	15,33	11,98	15,41	14,11	10,85	16,41	15,29	13,65
Sulfat	7,75	6,46	5,01	7,37	6,07	4,67	8,22	7,10	6,34

Die Retentionsreihenfolge ist bei allen drei Säulen vergleichbar, egal welches Grundpolymer verwendet wurde. Lediglich die beiden Anionen Bromat und Nitrit unterscheiden sich je nach Grundpolymer in der Reihenfolge. Jedoch liegen die Retentionszeiten der beiden Anionen sehr dicht zusammen, so daß keine Basislinientrennung der Peaks möglich ist. Zum Abschluß ist in Abbildung 6-5 das Chromatogramm eines Gesamtanionen-Standards bestehend aus den acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat für Säule A060599 dargestellt.



**Abbildung 6-5.**

Chromatogramm der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat für die Säule A060599.

Die Elutionsreihenfolge ist hier dieselbe wie für Säule A100299. Die Retentionsfaktoren der einzelnen Anionen sind fast gleich. Auch die chromatographischen Eigenschaften der beiden Anionenaustauschern sind sehr ähnlich. Im Vergleich zu diesen chloromethylierten Materialien ist die Kapazität des mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan hergestellten Materials sehr viel geringer, wobei eine Kapazität von nur 30  $\mu\text{Mol/g}$  sehr gering ist.

### 6.1.2 Funktionalisierung von PS/DVB/EGDMA-Copolymeren nach neuer Rezeptur mit zusätzlicher organischer Phase

Wie bereits in Kapitel 3 ausführlich dargestellt wurde aufgrund der Ergebnisse der Dissertation von Füßler [Füßler, 2001] die Rezeptur nicht nur für reine PS/DVB-Copolymere in der Art verändert, daß u.a. der Anteil der organischen Phase erhöht wurde. Auch für das PS/DVB/EGDMA-Copolymer P140502SNa wurde diese neue Rezeptur angewandt. Dann wurde es mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen zusammen mit Frau Nicola Springer im Rahmen eines Vertiefungs-Praktikums funktionalisiert und mit den vier Aminen TEA, DEMA, DMEA und EDMA umgesetzt. Es resultiert eine Reihe, deren Charakteristika mit der Reihe auf PS/DVB-Copolymer basierendem Material, das bereits in Kapitel 5.3 vorgestellt wurde, verglichen werden kann. In der folgenden Tabelle 6-3 werden die Kapazitäten der verschiedenen Amine für die beiden unterschiedlichen Grundpolymere dargestellt.

**Tabelle 6-3.**  
*Kapazitäten der verschiedenen Amine für die beiden Grundpolymere.*

Amin	PS/DVB/EGDMA-Copolymer	PS/DVB-Copolymer
TEA	94	118
DEMA	492	595
DMEA	651	631
EDMA	580	657

Die Daten der Tabelle 6-3 zeigen die gute Vergleichbarkeit der Kapazitäten egal, welches Copolymer zugrunde liegt. Bei der Reihe mit PS/DVB/EGDMA-Copolymer fällt der Wert für das EDMA auf. Er liegt mit 580  $\mu\text{Mol/g}$  für dieses unpolare Amin tiefer als für DMEA.



Die TEA-Säule wurde mit verschiedenen Eluenten getestet. Zuerst wurde ein Eluent bestehend aus 1,8 mMol/l Natriumcarbonat, 1,7 mMol/l Natriumhydrogencarbonat und 0,1 mMol/l Perchlorsäure verwendet. Danach wurden 3,2 mMol/l Natriumcarbonat und 1,0 mMol/l Natriumhydrogencarbonat eingesetzt und zum Abschluß wurde dieser Eluent nochmals durch Zusatz von 0,1 mMol/l Perchlorsäure modifiziert. Damit sind die Messungen aus den beiden letzten Meßreihen mit der TEA-Säule A100402II aus Kapitel 5.1 vergleichbar. In der folgenden Tabelle 6-4 sind die Brutto- und Nettoretentionszeiten der Säulen A190602I und A100402II für die Meßreihen ohne und mit Perchlorsäure dargestellt.

**Tabelle 6-4.**

*Brutto- und Nettoretentionszeiten der Säulen A190602I und A100402II für die Eluenten bestehend aus 3,2 mMol/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1,0 mMol/l NaHCO<sub>3</sub> ohne und mit Zusatz von 0,1 mMol/l HClO<sub>4</sub>.*

	A190602I						A100402II					
	ohne			mit			ohne			mit		
	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k	t <sub>R</sub>	t <sub>S</sub>	k
Fluorid	2,11	0,91	0,76	1,98	0,79	0,66	2,27	1,18	1,08	2,26	1,22	1,17
Chlorid	3,24	2,04	1,70	2,72	1,53	1,29	3,96	2,87	2,63	3,38	2,34	2,25
Bromid	7,13	5,93	4,94	4,12	2,93	2,46	10,95	9,86	9,05	5,31	4,27	4,11
Bromat	6,14	4,94	4,12	3,63	2,44	2,05	9,82	8,73	8,01	4,82	3,78	3,63
Nitrit	5,41	4,21	3,51	3,55	2,36	1,98	7,74	6,65	6,10	4,48	3,44	3,31
Nitrat	13,47	12,27	10,23	5,20	4,01	3,37	22,08	20,99	19,26	6,73	5,69	5,47
Phosphat	10,24	9,04	7,53	9,29	8,10	6,81	16,60	15,51	14,23	16,31	15,27	14,68
Sulfat	9,15	7,95	6,63	8,44	7,25	6,09	13,89	12,80	11,74	13,97	12,93	12,43

Dabei ist die Elutionsreihenfolge unabhängig vom Grundpolymer ohne Modifier Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromat, Bromid, Sulfat, Phosphat und Nitrat. Durch Zugabe von 0,1 mMol/l Perchlorsäure zum Eluenten verkürzen sich die Retentionszeiten aller Anionen mehr oder weniger stark. In der Elutionsreihenfolge schiebt sich das einwertige Anion Nitrat vor die mehrwertigen Anionen Phosphat und Sulfat. Durch die Zugabe von Perchlorsäure wird wiederum, wie schon in Kapitel 5 festgestellt, die Asymmetrie der Peaks verbessert. Außerdem können die Werte für TP/m, z.T. sehr deutlich gesteigert werden. Es bedeutet, daß durch Zusatz von Perchlorsäure die sekundären Wechselwirkungen mit dem Anionenaustauscher reduziert bzw. fast vollständig unterdrückt werden (siehe auch Kapitel 5).

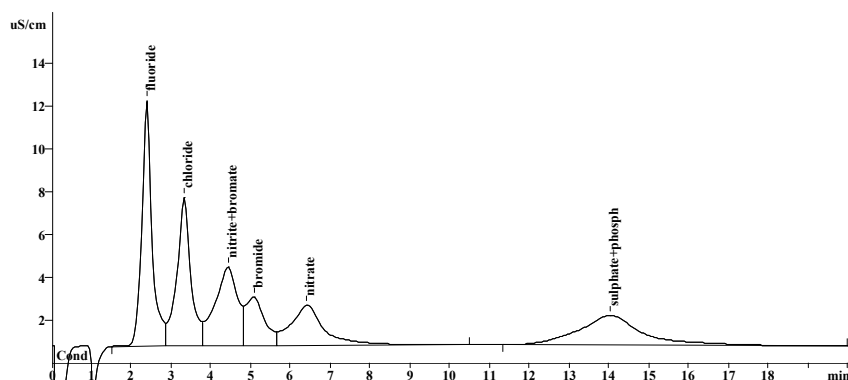
Zum Abschluß soll auch die Meßreihe mit der Eluentenzusammensetzung aus 1,8 mMol/l Natriumcarbonat, 1,7 mMol/l Natriumhydrogencarbonat und 0,1 mMol/l Perchlorsäure dokumentiert werden. In Tabelle 6-5 sind die Brutto- und Netto-retentionszeiten für die acht Standardanionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat dargestellt.

**Tabelle 6-5.**

*Brutto- und Netto-retentionszeiten der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat für die Säule A190602I mit einem Eluenten aus 1,8 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,7 mMol/l  $\text{NaHCO}_3$  und 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$ .*

Anion	$t_R$	$t_S$	k
Fluorid	2,30	1,26	1,21
Chlorid	3,23	2,19	2,11
Bromid	5,01	3,97	3,82
Bromat	4,37	3,33	3,20
Nitrit	4,30	3,26	3,13
Nitrat	6,35	5,31	5,11
Phosphat	14,16	13,12	12,62
Sulfat	13,82	12,78	12,29

Die Elutionsreihenfolge ist in diesem Falle Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromat, Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat. Dabei werden Nitrit und Bromat sowie Sulfat und Phosphat so dicht beieinander eluiert, daß keine Trennung möglich ist. Auch die übrigen Anionen können nicht vollständig basisliniengetrennt werden. Dies wird im Chromatogramm des Gesamtanionenstandards, das in Abbildung 6-6 dargestellt ist, verdeutlicht.



**Abbildung 6-6.**

*Chromatogramm der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat für Säule A190602I mit einem Eluenten bestehend aus 1,8 mMol/l Natriumcarbonat, 1,7 mMol/l Natriumhydrogencarbonat und 0,1 mMol/l Perchlorsäure.*

## 6.2 Funktionalisierung des PS/DVB/GMA-Copolymers und Vergleich mit anderen Polymeren

Das PS/DVB/GMA-Copolymer P061098 wurde auf zwei unterschiedliche Arten funktionalisiert. Einerseits wurde es chloromethyliert, wobei der fertige Anionenaustauscher mit dem polaren Amin TEA eine Kapazität von 121  $\mu\text{Mol/g}$  lieferte. Andererseits erfolgte die Funktionalisierung mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1,2-Dibromethan. Mit dem polaren Amin TEA erreichte man so eine Kapazität von 40  $\mu\text{Mol/g}$ . Auch hier ist der Größenunterschied in den Kapazitäten deutlich. Aber der Wert für die Kapazität des chloromethylierten Materials liegt deutlich unter denen des PS/DVB/EGDMA-Copolymers P280998II, aber in der Größenordnung des Polymers P220699Sa. Der Wert für die Kapazität des mittels Friedel-Crafts-Alkylierung hergestellten Anionenaustauschers ist mit den 30  $\mu\text{Mol/g}$  der Säule A030399 vergleichbar.

Das chloromethylierte Material wurde als Säule A020299 mit einem Eluenten bestehend aus 1,8 mMol/l Natriumcarbonat und 1,7 mMol/l Natriumhydrogencarbonat gemessen. In der folgenden Tabelle 6-6 sind die Brutto- und Nettoretentionszeiten für die acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat aus diesen Messungen aufgeführt.

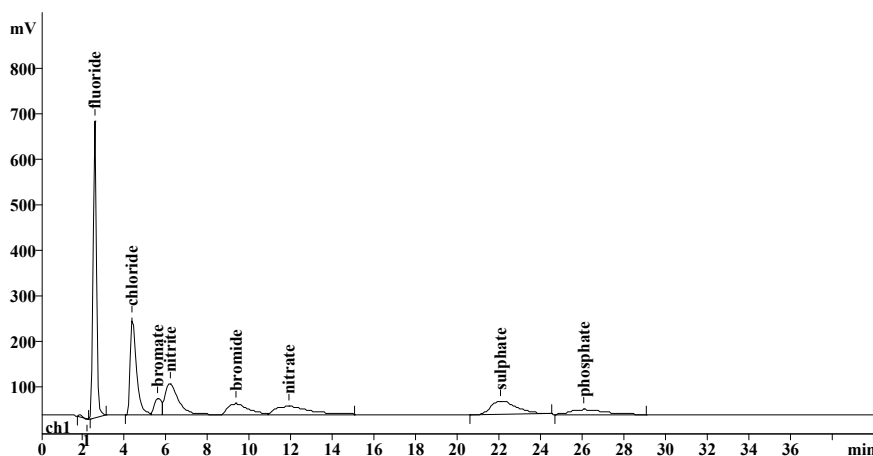
**Tabelle 6-6.**

*Brutto- und Nettoretentionszeiten der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat für Säule A020299 mit einem Eluenten bestehend aus 1,8 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1,7 mMol/l  $\text{NaHCO}_3$ .*

Anion	$t_R$	$t_s$	k
Fluorid	2,61	0,38	0,17
Chlorid	4,43	2,22	1,00
Bromid	9,58	7,35	3,30
Bromat	5,72	3,47	1,54
Nitrit	6,34	4,13	1,87
Nitrat	11,98	9,77	4,42
Phosphat	26,41	24,18	10,84
Sulfat	22,27	20,06	9,08

Damit ergibt sich die Retentionsreihenfolge zu Fluorid, Chlorid, Bromat, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat. Dies ist dieselbe Reihenfolge wie sie auch in Abschnitt 6.1 für Säule A190602I (PS/DVB/EGDMA-Copolymer nach neuer Rezeptur) mit demselben Eluenten ermittelt wurde.

Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 6-7 das entsprechende Gesamtanionen-Chromatogramm dargestellt.



**Abbildung 6-7.**

Chromatogramm der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat für die Säule A020299 mit einem Eluenten bestehend aus 1,8 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1,7 mMol/l  $\text{NaHCO}_3$ .

Für diese Messreihe wurde dem Eluenten keine Perchlorsäure zugesetzt. Dies spiegelt sich in der chromatographischen Effizienz dieser Säule wider. Die Zahl der theoretischen Böden pro Meter liegt für die einzelnen Anionen bei knapp 1000 und damit im Vergleich zu anderen Säulen sehr niedrig. Auch die Peaksymmetrie lässt hier zu wünschen übrig.

### 6.3 Möglichkeiten der Funktionalisierung und Vergleich verschiedener PS/DVB-Copolymere

Im folgenden Abschnitt sollen verschiedene funktionalisierte PS/DVB-Copolymere, sowohl nach alter als auch nach neuer Vorschrift hergestellt, vorgestellt und miteinander verglichen werden.

#### 6.3.1 Verschiedene von Schütze hergestellte PS/DVB-Copolymere nach neuer Vorschrift

Im ersten Teil werden die drei Polymere, die von Schütze nach neuer Vorschrift, also mit einem um 18% erhöhten Anteil an organischer Phase hergestellt wurden, betrachtet. Es erfolgte jeweils eine Friedel-Crafts-Alkylierung zum einen mit 5-Brom-1-penten, zum anderen mit 6-Brom-1-hexen als Reagenz. Anschließend wurde mit TEA aminiert. In Tabelle 6-7 sind die so erhaltenen Anionenaustauscher und ihre Charakteristika dargestellt.

**Tabelle 6-7.**

*Charakteristika verschiedener Anionenaustauscher, die mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit Bromalkan hergestellt wurden und auf verschiedenen Grundpolymeren basieren.*

Austauscher	Polymer	Reagenz	Kapazität [ $\mu\text{Mol/g}$ ]
A030602A	P120302SNc	5-Brom-1-penten	114
A030602B	P120302SNc	6-Brom-1-hexen	167
A140202A	P101001SNa	5-Brom-1-penten	122
A140202B	P101001SNa	6-Brom-1-hexen	147
A050901I	P100601	5-Brom-1-penten	86
A200901I	P100601	6-Brom-1-hexen	79

Betrachtet man nur die Kapazitäten der synthetisierten Anionenaustauscher, so sind sich P120302SNc und P101001SNa sehr ähnlich. Bei beiden liegt die jeweils vergleichbare Werte zeigende Kapazität des mit 6-Brom-1-hexen funktionalisierten Austauschers über der des mit 5-Brom-1-penten umgesetzten Materials. Jedoch ist die Größenordnung dieser Werte durchaus vergleichbar. Es liegt die Vermutung nahe, daß durch den um ein C-Atom längeren Spacer am Grundgerüst eine geringfügig höhere Kapazität erreicht werden kann. Ganz anders jedoch P100601, bei dem die Größenordnung der Kapazität beider Anionenaustauscher deutlich geringer ist. Der Wert für das mittels 6-Brom-1-hexen hergestellte Material liegt hier leicht unter dem für 5-Brom-1-penten. Man kann sagen, daß dieses PS/DVB-Copolymer unabhängig vom Spacer dieselbe Kapazität liefert. Der Wert von ca. 80  $\mu\text{Mol/g}$  deutet auf eine geringere Reaktivität dieses Polymers hin.

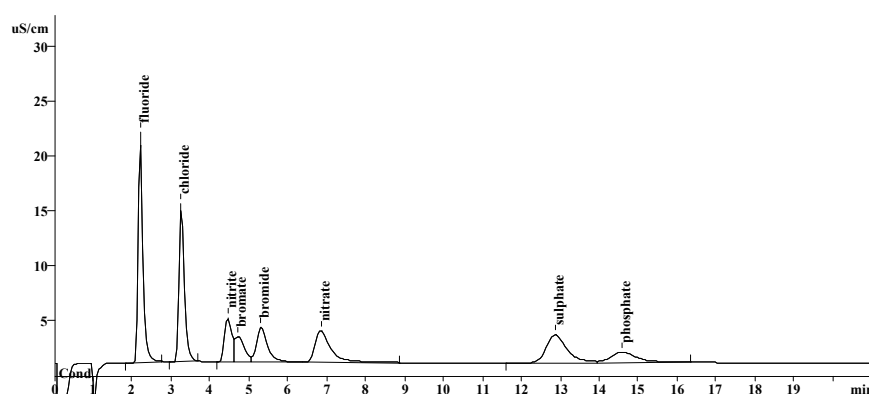
Fünf dieser Anionenaustauscher wurden mit demselben Eluenten bestehend aus 3,2 mMol/l Natriumcarbonat, 1,0 mMol/l Natriumhydrogencarbonat und 0,1 mMol/l Perchlorsäure an einer Compact IC getestet. Es ergaben sich, wie in Tabelle 6-8 gezeigt, die folgenden Elutionsreihenfolgen.

**Tabelle 6-8.**

Elutionsreihenfolgen der verschiedenen betrachteten Anionenaustauscher mit einem Eluenten bestehend aus 3,2 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,0 mMol/l  $\text{NaHCO}_3$  und 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$  bzw. 7,5 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$  für A200901I.

Austauscher	Elutionsreihenfolge
A030602A	Fluorid – Chlorid – Nitrit – Bromat – Bromid – Nitrat – Sulfat – Phosphat
A030602B	Fluorid – Chlorid – Nitrit – Bromat – Bromid – Nitrat – Sulfat – Phosphat
A140202A	Fluorid – Chlorid – Nitrit – Bromat – Bromid – Nitrat – Sulfat – Phosphat
A140202B	Fluorid – Chlorid – Nitrit – Bromat – Bromid – Nitrat – Sulfat – Phosphat
A050901I	Fluorid – Chlorid – Nitrit – Bromat + Bromid – Phosphat – Nitrat – Sulfat
A200901I	Fluorid – Chlorid – Nitrit – Bromat – Bromid – Nitrat – Sulfat + Phosphat

Es ergeben sich für A030202 A und B, sowie A140202 A und B sehr ähnliche Chromatogramme, bei denen die Peaks von Nitrit, Bromat und Bromid sehr dicht zusammen liegen und z.T. nicht basisliniengetrennt werden können. Nach einem deutlichen Abstand im Chromatogramm folgen dann am Ende die beiden mehrwertigen Anionen Sulfat und Phosphat wieder relativ dicht zusammen. Beispielhaft soll in der folgenden Abbildung 6-8 das Chromatogramm der Säule A030602A gezeigt werden.



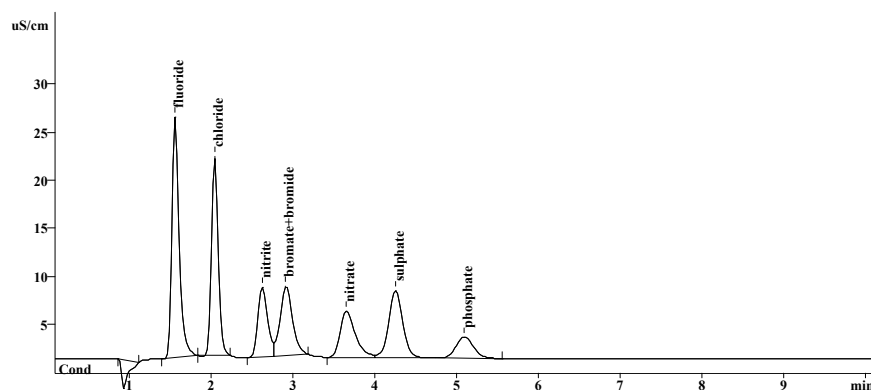
**Abbildung 6-8.**

Chromatogramm Säule A030602A der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Sulfat und Phosphat gemessen mit einem Eluenten bestehend aus 3,2 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,0 mMol/l  $\text{NaHCO}_3$  und 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$ .

Diese Säule zeigt sehr gute chromatographische Eigenschaften. Die Werte für die theoretischen Böden (TP/m) liegen für die einzelnen Anionen in einem Bereich von 10000 bis 23000. Auch die Asymmetrien der einzelnen Peaks sind gut, was durch den Zusatz von Perchlorsäure zum Eluenten hervorgerufen wird. Auch für die Chromatogramme der Säulen A030602B und A140202 A und B liegen die Zahlen der theoretischen Böden meist zwischen

10000 und 30000. Die Asymmetrie der einzelnen Peaks ist auch hier gut, der Wert liegt meist zwischen 1,0 und 1,5.

Für die Säulen A050901I und A200901I ergibt sich kein einheitliches Bild. Bei Säule A050901I fällt die Änderung in der Elutionsreihenfolge auf: Phosphat wird hier deutlich vor Nitrat und Sulfat eluiert. Säule A200901I wurde mit einem abweichenden Eluenten getestet. Dies ergibt durch die Stärke dieses Eluenten deutlich kürzere Retentionszeiten. Der Großteil der Peaks liegt am Beginn des Chromatogramms relativ dicht zusammen. Die mehrwertigen Anionen Sulfat und Phosphat werden jedoch auch hier am Ende eluiert. Doch auch Säule A050901I wurde mit einem Eluenten bestehend aus 7,5 mMol/l Natriumcarbonat und 0,1 mMol/l Perchlorsäure getestet. Das Ergebnis ist in Abbildung 6-9 zu sehen.



**Abbildung 6-9.**

Chromatogramm der Säule A050901I der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Sulfat und Phosphat mit einem Eluenten bestehend aus 7,5 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$ .

Es ergibt sich die Elutionsreihenfolge Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromat mit Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat. Dies entspricht wieder der gewohnten Reihenfolge. Die Elutionszeit beträgt hier nur knapp 6 Minuten, d.h. die Peaks liegen sehr dicht zusammen, sind aber fast vollständig basisliniengetrennt. Negativ ist die Co-Elution von Bromat und Bromid zu bemerken.

Das Ergebnis dieser Messung kann nun mit dem entsprechenden mit DEMA aminierten Anionenaustauscher verglichen werden. Dazu ist in Tabelle 6-9 ein Vergleich der beiden Materialien dargestellt.

**Tabelle 6-9.**

*Vergleich der Charakteristika der beiden Anionenaustauscher A050901I und II, die sich im verwendeten Amin unterscheiden.*

Austauscher	Amin	Kapazität [ $\mu\text{Mol/g}$ ]
A050901I	TEA	86
A050901II	DEMA	386

Wieder wird die starke Erhöhung der Kapazität beim Übergang vom polaren TEA zu eine Methylgruppe enthaltenden DEMA deutlich. Wie in Abbildung 6-6 gezeigt beträgt die Gesamtlaufzeit des Chromatogramms der Säule A050901I nur knapp 6 Minuten. Für Säule A050901II liegt diese jedoch bei über 30 Minuten. Dieser Größenunterschied in der Retentionszeit soll in der folgenden Tabelle 6-10 beispielhaft für die drei Anionen Fluorid, Chlorid und Phosphat, entsprechend dem Beginn und Ende des Chromatogramms gezeigt werden.

**Tabelle 6-10.**

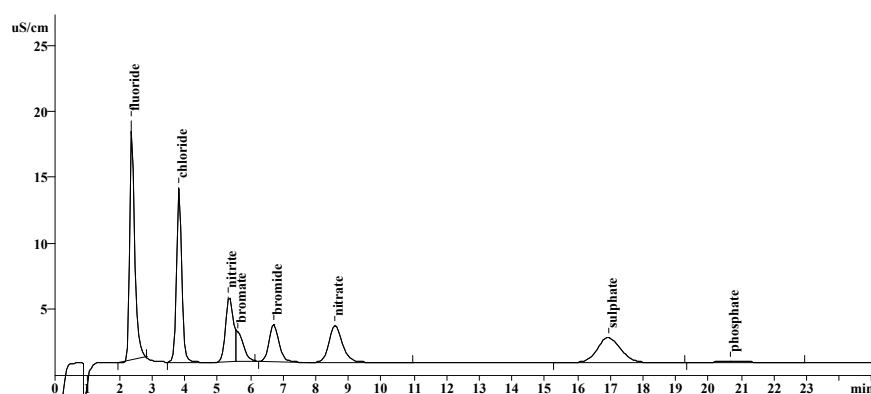
*Vergleich der Retentionszeiten für die drei Anionen Fluorid, Chlorid und Phosphat für die beiden Säule A050901I und II.*

Anion	Retentionszeit / Minuten	
	A050901I	A050901II
Fluorid	1,55	2,54
Chlorid	2,04	6,04
Phosphat	5,09	29,34

Diese Erhöhung der Retentionszeiten ist aufgrund der mehr als vierfach höheren Kapazität der Säule A050901II zu erwarten.

Zurück zu den beiden Anionenaustauschern A140202 A und B. Diese beiden mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Bromalken hergestellten Materialien, die eine Kapazität von 122 bzw. 147  $\mu\text{Mol/g}$  aufweisen, sollen in der folgenden Abbildung 6-10 durch das Chromatogramm der Säule A140202B noch einmal aufgegriffen werden.





**Abbildung 6-10.**

*Chromatogramm der Säule A140202B der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat mit einem Eluenten bestehend aus 3,2 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,0 mMol/l  $\text{NaHCO}_3$  und 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$ .*

Die Elutionsreihenfolge ist hier wie bereits in Tabelle 6-8 gezeigt Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromat, Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat, wobei alle Peaks außer Nitrit und Bromat basisliniengetrennt sind. Dasselbe PS/DVB-Copolymer wurde auch mittels Friedel-Crafts-Acylierung mit Brombuttersäurechlorid funktionalisiert. Dies lieferte mit TEA ein Material mit einer Kapazität von nur 12  $\mu\text{Mol/g}$ , was nicht als Anionenaustauscher zu bezeichnen ist.

### 6.3.2 Verschiedene von Füßler hergestellte PS/DVB-Copolymere nach alter und neuer Vorschrift

Im zweiten Abschnitt sollen verschiedene von Füßler hergestellte PS/DVB-Copolymere betrachtet werden. Zum einen ist dies ein nach alter Vorschrift hergestelltes Polymer, daß einen Anteil von 33% DVB besitzt und bei dem sich die organische Phase aus 75% Toluol und 25% n-Hexan zusammensetzt. Es sollen im folgenden vier Anionenaustauscher betrachtet werden. Alle wurden mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Bromalkan funktionalisiert. Drei wurden mit TEA aminiert, eines mit TEA und anschließend nochmals mit DEMA aminiert. Die Charakteristika der Anionenaustauscher werden in der folgenden Tabelle 6-11 dargestellt.

**Tabelle 6-11.**

*Charakteristika vier verschiedener Anionenaustauscher hergestellt mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Bromalkan aus P300699I.*

Austauscher	Reagenz	Amin	Kapazität [ $\mu\text{Mol}$ ]/g
A210800	5-Brom-1-penten	TEA	48
A300800I	5-Brom-1-penten	TEA + DEMA	94
A300800II	5-Brom-1-penten	TEA	40
A041001	6-Brom-1-hexen	TEA	69

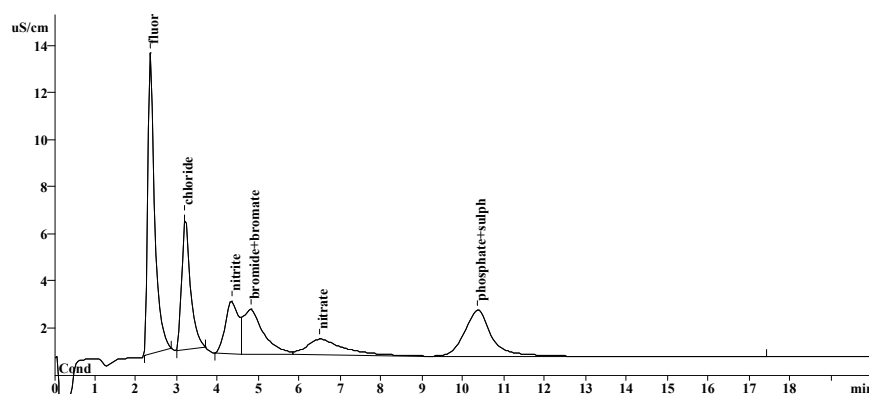
Es fällt auf, daß die Kapazitäten der beiden mit TEA aminierten Anionenaustauscher vergleichbar sind. Durch anschließende Aminierung mit DEMA kann die Kapazität mehr als verdoppelt werden, erreicht jedoch nicht die für dieses Amin erwarteten höheren Werte. Der Austauscher, der mit 6-Brom-1-hexen hergestellt wurde, zeigt eine höhere Kapazität als die mit 5-Brom-1-penten hergestellten Materialien wie dies auch schon bei den von Schütze hergestellten Copolymeren im ersten Abschnitt der Fall war. Drei dieser Anionenaustauscher wurden mit einem Eluenten bestehend aus 1,8 mMol/l Natriumcarbonat und 1,7 mMol/l Natriumhydrogencarbonat an einer Compact IC getestet. Dabei handelt es sich um A210800, A300800I und A300800II. Bei allen drei Säulen konnte keine vollständige Trennung erreicht werden. In der unten stehenden Tabelle 6-12 sind die Elutionsreihenfolgen für alle drei Anionenaustauscher aufgeführt. Alle weisen eine relativ geringe Kapazität aus, die Werte liegen jedoch so hoch, daß man in jedem Fall von einem Anionenaustauscher sprechen kann.

**Tabelle 6-12.**

*Elutionsreihenfolge der drei Anionenaustauscher A210800, A300800I und A300800II mit einem Eluenten bestehend aus 1,8 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1,7 mMol/l  $\text{NaHCO}_3$ .*

Austauscher	Elutionsreihenfolge
A210800	Fluorid – Chlorid – Nitrit – Bromat + Bromid – Nitrat – Phosphat - Sulfat
A300800I	Fluorid – Chlorid – Nitrit – Bromat + Bromid – Sulfat + Phosphat + Nitrat
A300800II	Fluorid – Chlorid – Bromat – Bromid – Nitrat – Nitrit – Sulfat - Phosphat

Dabei kann Säule A300800I trotz der vergleichbar hohen Kapazität keine bessere Trennung erreichen. Vielmehr sind hier die Anionen weniger gut getrennt als bei den anderen beiden Anionenaustauschern. Das beste Ergebnis zeigt jedoch Säule A210800. Deshalb soll hier das Chromatogramm dieser Säule in der folgenden Abbildung 6-12 dargestellt werden.



**Abbildung 6-12.**

*Chromatogramm der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Sulfat und Phosphat der Säule A210800 mit einem Eluenten bestehend aus 1,8 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1,7 mMol/l  $\text{NaHCO}_3$ .*

Es zeigt sich, daß keine vollständige Trennung möglich ist. Auch eine Basislinientrennung der vorhandenen Peaks ist nicht überall gegeben. Es fällt auf, daß die Peaks ein ausgeprägtes Tailing aufweisen. Die Anzahl der theoretischen Böden pro Meter liegt für die einzelnen Anionen zwischen 2000 und 9000. Dies steht im deutlichen Gegensatz zu den bisherigen Chromatogrammen dieses Kapitels, bei denen immer ein Zusatz von Perchlorsäure zum Eluenten gegeben war. Dieser Unterschied weist einmal mehr auf den Einfluss der Perchlorsäure hin, die Wechselwirkungen der Anionen mit dem aromatischen Grundgerüst des Anionenaustauschers drastisch zu reduzieren.

Der vierte Anionenaustauscher wurde mit einem Eluenten bestehend aus 3 mMol/l Natriumcarbonat und 0,1 mMol/l Perchlorsäure getestet. Auch hier kann keine Trennung der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Sulfat und Phosphat erreicht werden. Nitrit, Bromat und Bromid werden in einem Peak eluiert. Auch Phosphat und Sulfat werden gemeinsam eluiert.

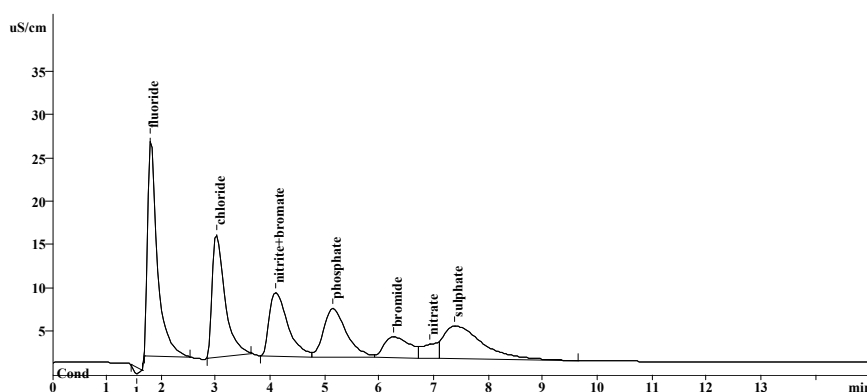
Im Vergleich zu den oben beschriebenen vier Anionenaustauschern werden im folgenden verschiedene Materialien, deren Grundpolymer nach neuer Vorschrift (d.h. mit zusätzlicher organischer Phase) hergestellt wurden, betrachtet. Dabei handelt es sich um P131200 und P090501, die wie in Kapitel 4 dargestellt, leicht zerschellen und daher nicht stabil sind. Trotzdem konnten z.T. auch Chromatogramme aufgezeichnet werden. Es sollen auch hier wieder vier verschiedene Anionenaustauscher miteinander verglichen werden. Die Charakteristika dieser Materialien, die alle mittels Chloromethylierung funktionalisiert wurden, sind in Tabelle 6-13 dargestellt.

**Tabelle 6-13.**

Charakteristika vier verschiedener mittels Chloromethylierung hergestellter Anionenaustauscher, die auf den beiden Copolymeren P131200 und P090501 beruhen.

Austauscher	Polymer	Amin	Kapazität [ $\mu\text{Mol/g}$ ]
A070201	P131200	TEA	285
A120201	P131200	TEA	132
A150201	P131200	TEA	121
A190601I	P090501	TEA	148

Es zeigt sich ein sehr unterschiedliches Bild. Die Kapazitäten der beiden Anionenaustauscher A070201 und A120201 unterscheiden sich trotz ihrer gleichen Behandlung sehr stark. Die Kapazität des Austauschers A070201 ist mehr als doppelt so hoch als diejenige von A120201. Jedoch liegt die Kapazität des Materials A190601I, das mit dem vergleichbaren Copolymer P090501 hergestellt wurde, wieder in derselben Größenordnung wie Säule A120201. Deshalb erscheinen diese Werte für die Kapazität realistisch. Getestet wurden zwei dieser Säulen, nämlich A070201 mit einem Eluenten bestehend aus 3 mMol/l Natriumcarbonat und Säule A190601I mit einem Eluenten bestehend aus 7,5 mMol/l Natriumcarbonat und 0,1 mMol/l Perchlorsäure. Dabei ist der Eluent für Säule A070201 für diese relativ hohe Kapazität zu gering konzentriert. Dies drückt sich in der langen Laufzeit des Chromatogramms von über 50 Minuten aus. Dagegen wurde Säule A190601I mit einem Eluenten bestehend aus 7,5 mMol/l Natriumcarbonat und 0,1 mMol/l Perchlorsäure getestet. Das bedeutet, daß die Laufzeit dieses Chromatogramms nur 10 Minuten beträgt. Die Peaks sind dabei jedoch nicht vollständig getrennt. Auch eine Basislinientrennung ist nicht bei allen Peaks gegeben. Das Chromatogramm dieser Säule ist in der folgenden Abbildung 6-13 dargestellt.


**Abbildung 6-13.**

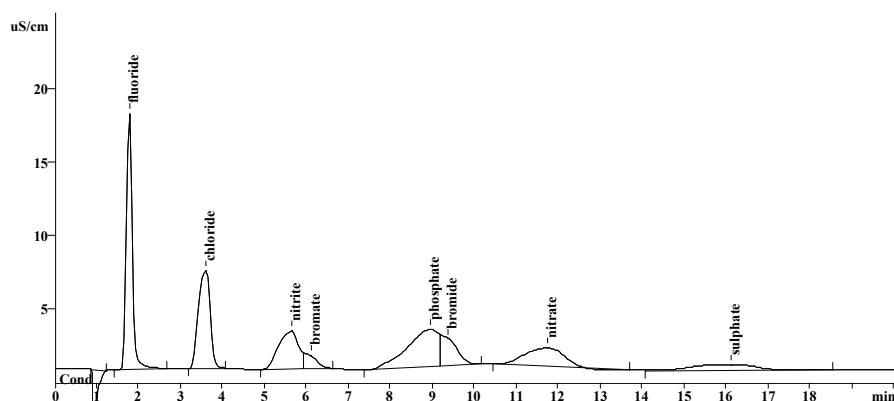
Chromatogramm der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Sulfat und Phosphat für die Säule A190601I mit einem Eluenten bestehend aus 7,5 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,1 mMol/l  $\text{HClO}_4$ .

Mit den oben betrachteten Anionenaustauschern kann man noch einen weiteren Anionenaustauscher vergleichen. A210800 wurde aus P200900II, einem nach neuer Vorschrift hergestellten PS/DVB-Copolymer, mittels Chloromethylierung hergestellt und mit TEA aminiert. Die Kapazität dieses Materials liegt mit 234  $\mu\text{Mol/g}$  wieder relativ hoch. Dieser Wert ist mit demjenigen von A070201 durchaus vergleichbar.

### 6.3.3 Neue Synthesewege mit PS/DVB-Copolymeren nach neuer Vorschrift

Im dritten Abschnitt dieses Kapitels sollen nun Anionenaustauscher aus neuen Synthesewegen betrachtet werden. Dazu gab es verschiedene Möglichkeiten der Kombination der Reaktionsschritte. Zum einen wurde ein PS/DVB-Copolymer ganz normal chloromethyliert und mit TEA aminiert. Danach wurde dieser Anionenaustauscher in einem weiteren Reaktionsschritt chloroethyliert bzw. bromoethyliert und zum Abschluß wiederum mit TEA aminiert. Zum zweiten ist es möglich, das Polymer in einem ersten Schritt zu nitrieren, die Nitrogruppe zur Aminfunktion zu reduzieren, anschließend eine Chloroethylierung bzw. eine Bromoethylierung durchzuführen und zum Abschluß wiederum mit TEA zu aminieren. Zum dritten ist es möglich, im ersten Schritt eine Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Bromalken durchzuführen. Anschließend wird mit Ammoniak aminiert. Dem folgt wiederum eine Chloro- oder Bromoethylierung und abschließend wiederum eine Aminierung mit TEA.

Im folgenden werden Beispiele für alle drei Synthesewege vorgestellt. Chloromethylierung und anschließende Aminierung mit TEA lieferte einen Anionenaustauscher mit einer Kapazität von 411  $\mu\text{Mol/g}$ . Dieser wurde nun chloroethyliert und erneut mit TEA umgesetzt. Es resultierte ein Austauscher A170701 mit einer Kapazität von 260  $\mu\text{Mol/g}$ . Die endgültige Kapazität liegt damit deutlich unter dem Zwischenwert. Dieser Anionenaustauscher wurde an einer Compact IC mit einem Eluenten bestehend aus 7,5 mMol/l Natriumcarbonat und 0,1 mMol/l Perchlorsäure getestet. Das resultierende Chromatogramm ist in Abbildung 6-14 dargestellt. Es ergibt sich keine vollständige Trennung der Anionen.



**Abbildung 6-14.**

*Chromatogramm der acht Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Sulfat und Phosphat der Säule A170701 mit einem Eluenten bestehend aus 7,5 mMol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,1 mMol  $\text{HClO}_4$ .*

Der Vorteil, den dieser Reaktionsweg trotz einer im Endeffekt niedrigeren Kapazität bieten könnte ist, daß die funktionelle Gruppe weiter vom aromatischen Grundgerüst entfernt ist. Dies sollte die Wechselwirkungen verringern und damit die Performance des Chromatogramms verbessern. Dies ist jedoch definitiv nicht der Fall. Im Gegenteil, das Erscheinungsbild der Peaks ist deutlich schlechter als bei einem Anionenaustauscher, der nur chloromethyliert und mit TEA umgesetzt wurde.

Die zweite Möglichkeit beruht auf einer Nitrierung mit Nitriersäure, einer Reduktion der Nitrogruppe zur Aminfunktion, eine anschließende Bromoethylierung und zum Abschluß eine Aminierung mit TEA. Daraus resultierte ein Anionenaustauscher A260701 mit einer Kapazität von nur 5  $\mu\text{Mol/g}$ . Es zeigt sich, daß dieser Syntheseweg zu keinem brauchbaren Anionenaustauscher führt.

Die letzte Möglichkeit beruht auf einer Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Bromalken, einer Aminierung mit Ammoniak, einer Bromoethylierung und anschließende Aminierung mit TEA. Daraus resultierte der Anionenaustauscher A240901 (mit 5-Brom-1-penten als Reagenz) mit einer finalen Kapazität von 110  $\mu\text{Mol/g}$ . Diese Säule wurde mit einem Eluenten bestehend aus 100 mMol/l Natronlauge an einer modularen IC getestet. Dabei ergaben sich für alle hier untersuchten Anionen Chlorid, Sulfat, Phosphat und Nitrat sehr ähnliche Retentionszeiten wie sie in Tabelle 6-14 dargestellt werden. Dadurch ist keine Trennung der Anionen möglich. Dieser Eluent ist also für die getestete Säule nicht geeignet.

**Tabelle 6-14.**

*Retentionszeiten der Anionen Chlorid, Sulfat, Phosphat und Nitrat mit einem Eluenten bestehend aus 100 mMol/l NaOH.*

Anion	Retentionszeit / Minuten
Chlorid	1,54
Sulfat	1,33
Phosphat	1,33
Nitrat	1,55

Zum zweiten wurde eine Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen und eine Aminierung mit Ammoniak durchgeführt, was eine Kapazität von 324  $\mu\text{Mol/g}$  möglich machte. Anschließend wurde wieder eine Bromoethylierung und eine erneute Aminierung mit TEA durchgeführt. Die daraus resultierende Kapazität betrug 186  $\mu\text{Mol/g}$ . Dabei ist zu beachten, daß Ammoniak im allgemeinen eine deutlich höhere Kapazität erreicht als eine Aminierung mit einem so sperrigen Amin wie TEA oder ähnliches. Die endgültig resultierende Kapazität ist jedoch durchaus mit der von A240901 vergleichbar. Diese Anionenaustauscher sollten aber mit einem Eluenten bestehend aus 3,2 mMol/l Natriumcarbonat, 1,0 mMol/l Natriumhydrogencarbonat und einem Zusatz von 0,1 mMol/l Perchlorsäure durchaus brauchbare Chromatogramme liefern.

Abschließend lässt sich feststellen, daß auf diese Art die Kapazität nicht gesteigert werden konnte. Im Gegenteil sie war am Ende der Reaktionsfolge immer deutlich niedriger als es durch eine einfache Funktionalisierung möglich ist. Auch konnten keine Vorteile, wie eine Verbesserung der Performance erreicht werden. Dies sollte aufgrund der ähnlich einer Dendrimerisierung veränderten Struktur der Anionenaustauscher durchaus der Fall sein.

## 7 Spurenanalyse in hochreiner konzentrierter Salpetersäure

Mit den unterschiedlichen Funktionalisierungsmethoden, die in Kapitel 3.3 vorgestellt wurden, ist es möglich Anionenaustauscher darzustellen, die sich in ihrer Struktur und ihrer Polarität unterscheiden. Somit sollte es möglich sein, für ein bestehendes Analysenproblem einen passenden Anionenaustauscher zu entwickeln. Die Varianz in den Kapazitäten der hergestellten IC-Materialien läßt verschiedenste Anwendungen zu. Auch die Polarität der funktionellen Gruppe und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Retentionszeiten sind einfach für verschiedene Anforderungen auszunutzen.

### 7.1 *Vorstellung des analytischen Problems*

Das analytische Problem besteht in der Bestimmung anionischer Verunreinigungen in hochreinen Säuren (hier: konz. Salpetersäure). Diese Analyse im Ultraspurenbereich ist mit konventioneller IC nicht mehr möglich.

Die suprapuren Säuren, die in der Halbleiterindustrie zur Chip-Herstellung eingesetzt werden, müssen sehr strengen Qualitätsanforderungen entsprechen. Maßgebend sind hier die von der 1970 gegründeten Handelsorganisation SEMI (Semiconductor Equipment & Materials International) festgelegten Standards. Nach SEMI-Standard C8.6-95 darf Salpetersäure dieser Spezies maximal jeweils 50 ppb [ $\mu\text{g/l}$ ] Chlorid, Sulfat und Phosphat enthalten. Demgegenüber steht eine Matrixkonzentration von rund 700.000 ppm [ $\text{mg/l}$ ] Nitrat. Es ergibt sich also ein Konzentrationsverhältnis von ungefähr 1:10.000.000.

Die Hauptprobleme dieser Analytik liegen also einerseits in der hohen Matrixkonzentration, die zur sofortigen Überladung der Trennsäule führt, und andererseits in dem extremen Analyt-Matrix-Verhältnis. Dadurch wird die Probenvorbereitung, die normalerweise bei der IC nur einfache Techniken wie Filtration, Verdünnung oder pH-Einstellung umfaßt, stark erschwert [López-Ruiz, 2000]. Problematisch ist auch das Einschleppen einer Verunreinigung während der Probenvorbereitung, so daß in gereinigten Plastikgefäßen und möglichst ohne Nutzung von Pipetten gearbeitet werden sollte [Vanatta, 2001].

In der Praxis wird jedes Anion einzeln naßchemisch bestimmt, da es nur so möglich ist, die geringen Mengen korrekt zu quantifizieren [Vanatta, Coleman und Woodruff, 2003]. Dies bedeutet einen großen Zeit-, Arbeits- und Materialaufwand, so daß man schon seit einiger Zeit



bestrebt ist, diese Analysen z.B. mittels Ionenchromatographie durchführen zu können. Schwierig ist aber immer die Matrixeliminierung. Dazu sind in der Literatur schon vielfältige Wege beschrieben. Die Möglichkeiten reichen von Verdünnung, Probenvorbereitung, das Benutzen verschiedener Detektoren hintereinander bis zu sogenannten „heart-cut“-Techniken [Vanatta, Coleman und Woodruff, 2003]. Im einfachsten Falle schaltet man der IC eine  $\text{Ba}^{2+}$ - bzw. eine  $\text{Ag}^+$ -Kartusche vor, um in diesem Falle Sulfat bzw. Chlorid zu entfernen [Buytenhuys, 1981; Pastore et al., 1989 bzw. Slingsby und Pohl, 1996]. Für bestimmte Anionen ist auch eine Nachsäulenderivatisierung zur selektiven Analyse denkbar [Brandao et al., 1995 oder Marheni, Haddad und McTaggart, 1991]. Handelt es sich bei der Matrix um schwache Säuren, so kann durch einen vorangeschalteten Ionenausschluß-Schritt diese entfernt werden [Vanatta, 2001; Kaiser, Rohrer und Watanabe, 1999; Stover, 2002 oder Wang et al., 2002]. Bei starken Säuren bleibt oft nur die Möglichkeit einer sogenannten „heart-cut“-Technik, in der möglichst nur die Analyten auf einer Anreicherungssäule gesammelt und dann mittels IC analysiert werden [Killgore und Villasenor, 1996; Peldszus, Huck und Andrews, 1998; Novic et al., 2001; Villasenor, 1991 oder Huang et al., 2000]. Zur Bestimmung von Verunreinigungen in Mixen aus verschiedenen Säuren wird in der Literatur eine IC mit Kapazitäts-Gradienten aus KOH und NaOH vorgeschlagen [Vanatta, Coleman und Woodruff, 2003].

Kaiser, Rohrer und Jensen schlagen für die Bestimmung von Verunreinigungen in konzentrierter Salpetersäure eine direkte IC-Methode vor. Dabei wird eine Microbore-Säule und ein Eluent-Generator verwendet. Mit Hilfe des letzteren ist eine KOH-Gradienten-Elution möglich ohne daß sich störendes Carbonat im Eluenten befindet [Kaiser, Rohrer und Jensen, 2001].

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagene Lösung basiert auf einer zweigeteilten Strategie:

Zum Einen wird die Überladung der Trennsäule durch Einsatz einer hochkapazitiven Säule mit hoher chromatographischer Effizienz verringert. Gleichzeitig erfolgt eine Verdünnung der Probe bei gleichzeitiger Vergrößerung des Injektionsvolumens zur Ausnutzung der Elektroselektivität für höher geladene Analyten ( $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Als Eluent für diesen ersten chromatographischen Schritt wird ein vollständig chemisch suppressierbares Anion wie  $\text{OH}^-$  eingesetzt. Die Affinität der Hydroxidionen zur stationären Phase wächst mit der Anzahl der Hydroxy-Gruppen am Austauscher und deren Nähe zur funktionellen Gruppe [Weiß und

Jensen, 2003]. Durch Einsatz eines polaren Amins wie TEA oder DEMA kann also die Affinität des Eluenten Hydroxid zur funktionellen Gruppe und damit seine Elutionskraft gestärkt werden. Aus dem Eluat der Trennsäule werden die Bereiche mit Zielanalyten auf einer Anreicherungssäule gesammelt. Für die Bestimmung von Chlorid, Sulfat und Phosphat in Salpetersäure muß somit die Matrix nach den Spuren ausgeblendet werden.

Zum Zweiten wird zur Erzielung bester Nachweisgrenzen nach dem drastischen Matrixabreicherungsschritt eine hocheffiziente IC geschaltet. Ziel ist hier eine möglichst hohe Massenempfindlichkeit, da nur diese bei dem vorgeschlagenen Verfahren aufgrund der limitierten Probenaufgabe im ersten Schritt für die Nachweisgrenze entscheidend ist.

### **7.2 Lösungsansatz**

Zur apparativen Lösung dieses analytischen Problems wird eine zweistufige IC verwendet. Dabei werden im ersten Schritt die Analytanionen vom Nitratpeak abgetrennt und in einem anschließenden zweiten chromatographischen Schritt analysiert und quantifiziert. Dazu werden die Analyten auf einer Anreicherungssäule, die als Probenaufgabe-Einheit im zweiten System dient, gesammelt. Dies ermöglicht unter Umständen ein mehrmaliges Sammeln der Probe aus dem ersten System. Dadurch kann die effektive Probenmenge vergrößert werden, wodurch die Nachweisgrenze herabgesetzt werden kann.

Die vorgestellte Analysenanordnung stellt an die verschiedenen Säulenmaterialien sehr unterschiedliche Anforderungen, wie in Kapitel 7.2.2 dargestellt wird.

Die folgende Abbildung 7-1 zeigt eine Photographie des entsprechenden Analyse-Aufbaus.



**Abbildung 7-1.**

*Die beiden gekoppelten IC-Systeme, links Trennsystem 1 zur Matrixabtrennung, in der Mitte das Separation Center mit den beiden Injektionsventilen, den beiden Trennsäulen, den Suppressoren, Detektoren und dem externen Ventil und rechts Trennsystem 2 zur Quantifizierung der Analyten.*

Die chemische Grundlage der vorgeschlagenen Lösung liegt in der Ausnutzung verschiedener Polymere unterschiedlicher Funktionalität, d.h. mit verschiedenen endständigen Aminen und Differenzen in der Höhe der Austauscherkapazität im Zusammenspiel mit verschiedenen Eluenten, so daß dadurch die Elutionsreihenfolge beeinflußt werden kann.

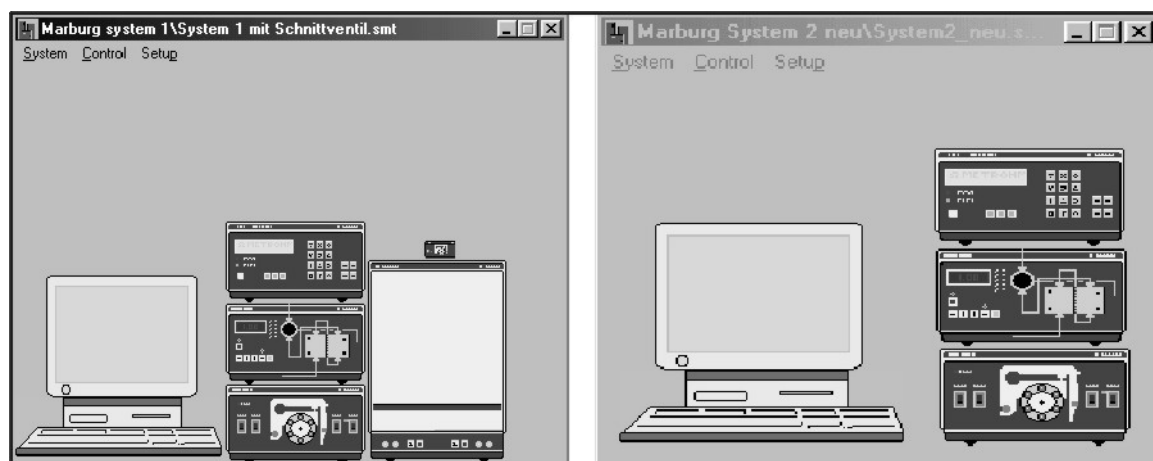
Im ersten Trennsystem soll ein Polymer mit polaren funktionellen Gruppen zum Einsatz kommen. Die Austauscherkapazität dieses Materials soll möglichst hoch sein. Bei Verwendung eines Natronlauge-Eluenten werden hier die zwei- bzw. mehrwertigen Anionen zuerst eluiert, während die einwertigen später eluieren. Außerdem ist Natronlauge ein schlechterer Eluent für Nitrat, so daß Chlorid deutlich früher eluiert wird. Diese auf dem Massenwirkungsgesetz beruhenden Tatsachen kann man ausnutzen, um die Analytanionen vor dem enormen Nitratpeak eluieren zu können.

Im zweiten Trennsystem erfolgt eine effiziente und schnelle Trennung der Analyten, wobei auf eine ausreichende Trennung der Peaks und v.a. des mitgeschnittenen Nitrats zu achten ist.

### 7.2.1 Aufbau der verwendeten IC

Die verwendete Analysenanordnung besteht aus zwei selbständigen IC-Systemen, die jeweils aus Pumpe, Injektionsventil, Trennsäule, Suppressor und Detektor bestehen. Verbunden sind diese beiden Systeme über ein externes 6-Port-Ventil und eine Anreicherungssäule anstelle der Probenschleife im System 2. Die Steuerung aller Geräte und die Koordination der Analyse erfolgt mittels PC und entsprechender Software (Metrohm IC-Net 2.0). In der folgenden Abbildung 7-1 ist der apparative Aufbau dargestellt.

Wichtig ist bei der Analyse die Bestimmung der sogenannten „Schnittzeit“ in System 1, d.h. der Zeit, während der die Analytanionen eluiert werden und in der das Eluat auf die Anreicherungssäule in System 2 geleitet werden soll. Diese wird durch mehrmalige Injektion eines Standards in System 1 bestimmt. Aufgrund der resultierenden Chromatogramme kann die Schnittzeit bestimmt und die Analysenzeiten in der Software entsprechend angepaßt werden.



**Abbildung 7-2.**

*Schema des apparativen Aufbaus der Systeme 1 und 2.*

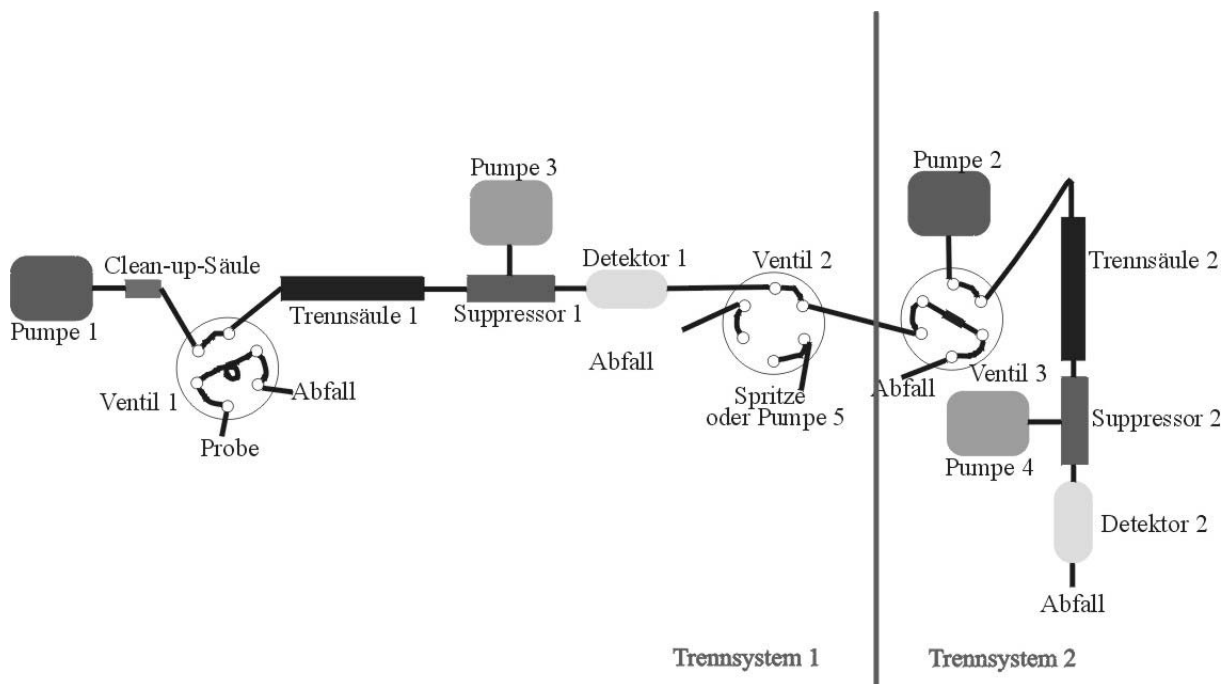
Die verwendeten Geräte finden sich auf der Geräteliste im Anhang (Kapitel 10) ebenso wie die genauen Programmeinstellungen.

Die genaue Abfolge einer Analyse kann auf der folgenden Abbildung 7-3 nachvollzogen werden. Am Ventil 1 im Trennsystem 1 wird über eine 200 µL-Probenschleife die verdünnte Probe aufgegeben. Sie wird mittels des (evt. durch eine Clean-up-Säule aufgereinigten) Eluenten 1 (Natronlauge) auf die Trennsäule 1 gespült. Dort findet eine Trennung der Analytanionen Chlorid, Sulfat und Phosphat vom Matrixpeak Nitrat statt. Hierbei wird im

idealen Falle auch eine Auftrennung der drei Analyten und eine vollständige Abtrennung des Nitrats erreicht.

Mit Hilfe des externen Ventils 2 wird nun der Teil des Eluats von Trennsäule 1 (nachdem er Suppressor 1 und Detektor 1 passiert hat), der die Analytanionen enthält, auf die Anreicherungssäule in Trennsystem 2 gespült (externes 6-Port-Ventil steht dabei auf Position „A“ und Injektionsventil in System 2 = Ventil 3 ist auf Position „Fill“ gestellt), während der Nitratpeak in den Abfall geleitet wird (externes 6-Port-Ventil steht dabei auf Position „B“). Dieser Vorgang kann durch Schaltung des Ventils 2 bei Bedarf mehrmals wiederholt werden, um eine größere Menge der Analyten auf der Anreicherungssäule aufzukonzentrieren.

Dann werden die Analyten mit Eluent 2 (Natriumcarbonat/-hydrogencarbonat) auf Trennsäule 2 gespült, dort aufgetrennt und nach Durchlaufen von Suppressor 2 im Detektor 2 quantifiziert. Die erhaltenen Chromatogramme weisen eine deutliche Auftrennung der Analytanionen auf, ohne daß das evt. mitgeschnittene Nitrat die Trennung stört.

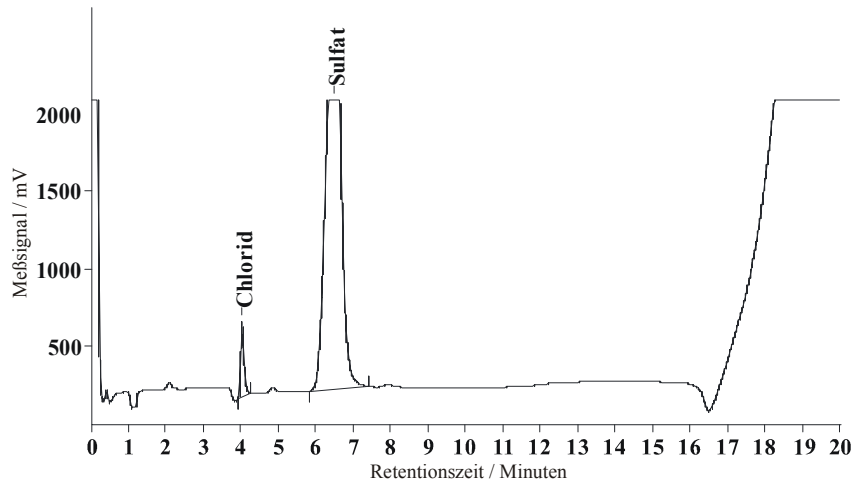


**Abbildung 7-3.**

*Schema des Ablaufes einer Analyse in den beiden Trennsystemen.*

Ursprünglich sollte in Trennsystem 1 ein Anion Self-Regenerating-Neutralizer (ASRN-I der Firma Dionex) als Suppressor zum Einsatz kommen. Hierbei handelt es sich um einen Membransuppressor, der sowohl elektrochemisch als auch mittels eines Regeneranten betrieben werden kann. In diesem Fall wurde er mit 0,1 Mol/l Schwefelsäure als Regenerant

mit einer Flußrate von 4 mL/Minute betrieben. Jedoch zeigte sich dadurch im Chromatogramm in Trennsystem 2 ein vergrößerter Sulfatpeak (siehe Abbildung 7-4) wie es auch in der Literatur [Schäfer, Läubli und Dörig, 1996] beschrieben wird (siehe Kapitel 2.3.4).

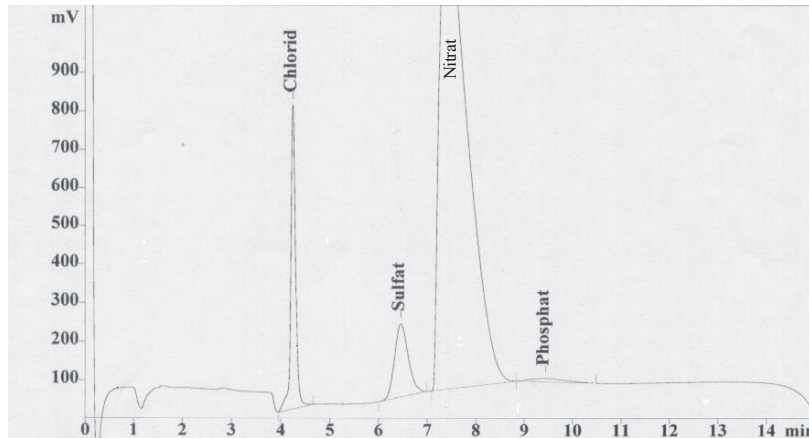


**Abbildung 7-4.**

*Chromatogramm aus System 2, injiziert wurde Millipore-Wasser in System 1; verwendete Säulen: in System 1 F140699 und in System 2 F090299.*

Was bei dieser Blindwertmessung auch auffällt ist ein Chloridblindwert, der noch im Abschnitt 7.3 näher betrachtet wird.

Auch bei Ersatz der Schwefelsäure durch Salpetersäure als Regenerant gab es Probleme, da der resultierende Nitratpeak in System 2 zeitweise so groß war, daß er die Trennung der Analyten störte (siehe Chromatogramm in Abbildung 7-5). Außerdem erweist sich der Einsatz von Salpetersäure auf Dauer als schlecht für die Membranen dieses Suppressors.

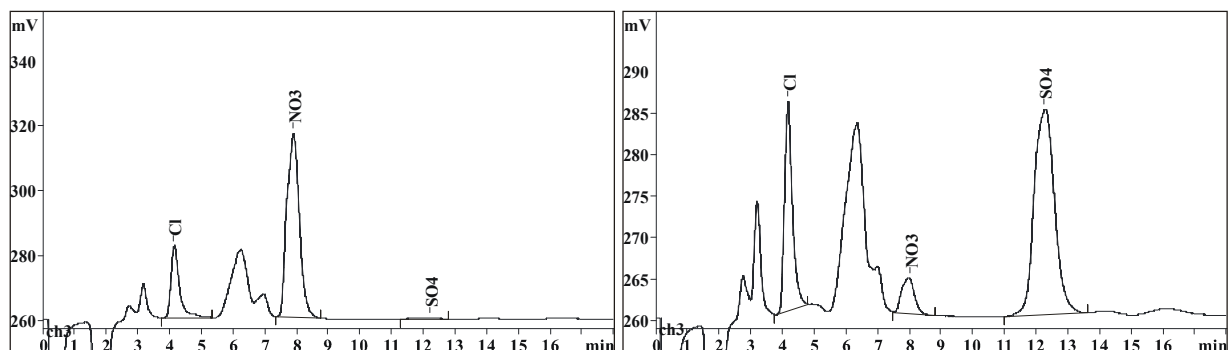


**Abbildung 7-5.**

Chromatogramm aus System 2, injiziert wurden je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat in System 1; verwendete Säulen: in System 1 F140699 und in System 2 F090299.

Beim obigen Chromatogramm handelt es sich um eine der besseren Trennungen, bei denen die Überlappung Nitrat/Phosphat nicht sehr ausgeprägt ist. Die schlechtere Qualität obiger Abbildung erklärt sich dadurch, daß dieses Chromatogramm nur als Ausdruck vorliegt und somit eingescannt werden mußte und nicht mehr weiter bearbeitet werden konnte.

Deshalb wurde im System 1 letztendlich ein Metrohm 793 eingesetzt und mit 0,1 Mol/l Salpetersäure als Regenerant betrieben. Zwar findet sich auch hier im Chromatogramm in System 2 ein Nitrat-Blindwert, der nur vom Suppressor stammen kann, aber der resultierende Peak im Chromatogramm von System 2 stört die Quantifizierung nicht. Der aus dem Regeneranten resultierende Blindwert wurde durch Wechsel des Regeneranten zu 0,05 Mol/l Schwefelsäure verdeutlicht. Abbildung 7-6 zeigt zwei Chromatogramme aus System 2, beim linken wurde Salpetersäure als Regenerant eingesetzt, beim rechten Schwefelsäure. Man sieht deutlich, daß jeweils ein entsprechender Blindwert im Chromatogramm in System 2 zu finden ist.



**Abbildung 7-6.**

Blindwerte an Nitrat bzw. Sulfat in System 2 hervorgerufen durch den Suppressor in System 1; verwendete Säulen: in System 1 A180202A und in System 2 Metrohm ASupp 5.

### **7.2.2 Trennmaterialien**

#### **Clean-up-Säule**

Da eine ausreichende Reinheit der für die Herstellung des Eluenten verwendeten Natronlauge nicht unbedingt gegeben ist, kann, wenn nötig, eine Clean-up-Säule in die Eluentenförderung eingebaut werden. Diese Trennsäule mit möglichst hoher Austauscherkapazität im Bereich mehrerer mMol/g und unpolaren funktionellen Gruppen soll im Eluenten befindliche Verunreinigungen, wie Chlorid, das bei der Darstellung suprapurer Natronlauge ein Problem darstellt, auffangen und aus diesem entfernen. Dies ist aufgrund der endlos langen Retentionszeiten des einwertigen Chlorids auf einer hochkapazitiven und mit unpolaren funktionellen Gruppen belegten Säule durchaus möglich.

Wie man im noch folgenden Kapitel 7.4 sehen kann, ist es mit einer guten Charge Natronlauge jedoch möglich auf diese Clean-up-Säule zu verzichten, ohne daß sich große Blindwertprobleme ergeben.

Versuche zur Herstellung einer Clean-up-Säule wurden wegen der sehr hohen geforderten Kapazitäten ausschließlich mit kommerziellen Materialien durchgeführt. Zum Einsatz kamen die bereits in Kapitel 4.2 vorgestellten PS/DVB-Copolymere der Firma BioRad und Merrifield-Polymere der Firma Fluka. Ferner muß man beachten, daß diese Clean-up-Säule in den Eluenten-Strom eingebaut werden soll, sie also keinen Beitrag zum gesamten Staudruck leisten darf. Deshalb kommen für den praktischen Einsatz nur möglichst große Teilchen in Frage. Ein weiterer Aspekt, der hier betrachtet werden muß, ist die Art der Funktionalisierung, da man sich möglicherweise durch Verwendung chloridhaltiger Reagenzien hier eine zusätzliche Blindwertquelle einschleppen kann. Es wurden jedoch verschiedene Anionenaustauscher für den Einsatz als Clean-up-Säule hergestellt. Einen Überblick gibt die folgende Tabelle 7-1.



**Tabelle 7-1.**

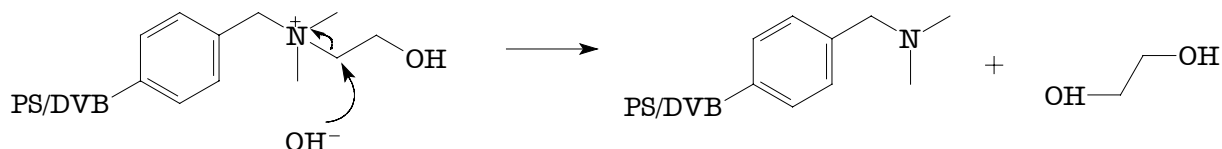
*Übersicht aller für den Einsatz als Clean-up-Säule hergestellten Anionenaustauscher.*

Bezeichnung	Grundpolymer	Funktionalisierung	Kapazität / $\mu\text{Mol/g}$
A030599II	BioBeads S-X12	Chloromethylierung	1370
A090699	BioBeads S-X12	Dendrimerisierung	1590
A190899	BioBeads S-X12	Dendrimerisierung	1208
A041099	BioBeads S-X8	Dendrimerisierung	1250
----	Merrifield 16-50 mesh	Chloromethylierung	1220
---	Merrifield 16-50 mesh	Dendrimerisierung	1719
----	Merrifield 200-400 mesh	Chloromethylierung	1350
----	Merrifield 200-400 mesh	Chloromethylierung	1220

Die meisten der Anionenaustauscher aus obiger Tabelle haben einen Teilchendurchmesser von 200-400 mesh, entsprechend 63-150  $\mu\text{m}$ , und tragen damit sehr wohl zum Gesamtstaudruck bei. Einzig die aus Merrifield-Polymer der Teilchengröße 16-50 mesh hergestellte Clean-up-Säulen zeigen keinen eigenen Staudruck. Damit sollten diese besonders für den hier gewünschten Einsatz in Frage kommen. Jedoch wurden diese chloromethyliert und tragen somit eine Blindwertquelle in sich. Insgesamt ist keine der hergestellten Säulen optimal für den Einsatz als Clean-up-Säule geeignet. Dies wurde auch in umfangreichen Messungen immer wieder festgestellt. Dabei gab es bei Einsatz einer Clean-up-Säule meist höhere Chlorid-Blindwerte als ohne. Deshalb und aufgrund der guten Meßergebnisse auch ohne Clean-up-Säule wurde, wie in Kapitel 7.4 dargestellt, bei den weiteren Messungen auf ihren Einsatz verzichtet.

### **Trennsäule 1**

Die Trennsäule in System 1 soll eine hohe Kapazität besitzen, da sie mit sehr hohen Matrixkonzentrationen, die zusätzlich noch einen sehr niedrigen pH-Wert aufweisen, beladen wird. Sie muß also über eine längere Zeit eine solche extreme Belastung ertragen können. Als Eluent dient in diesem ersten „separation-step“ Natronlauge in relativ hoher Konzentration (100 mMol/l) mit einem sehr hohen pH-Wert von ca. 13. Auch dies ist wiederum eine große Belastung des Trennmaterials, da im basischen Milieu in Folge eines Hofmann-Abbaus die funktionellen Gruppen degeneriert werden.



**Abbildung 7-7.**

*Hofmann-Abbau der Aminfunktion hervorgerufen durch die hohe OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration.*

Dies konnte auch durch vergleichende Kapazitätsmessungen vor und nach längerem Einsatz des Materials A180202A als Trennsäule in System 1 gezeigt werden, wobei die Ergebnisse nicht so dramatisch wie befürchtet ausfielen.

**Tabelle 7-2.**

*Kapazitätswerte vor dem Einsatz an der modularen IC und nach ca. 500 h Einsatz in System 1 (A180202A).*

Säule	Q vorher [ $\mu\text{Mol/Säule}$ ]	Q nachher [ $\mu\text{Mol/Säule}$ ]
A180202A	405	337

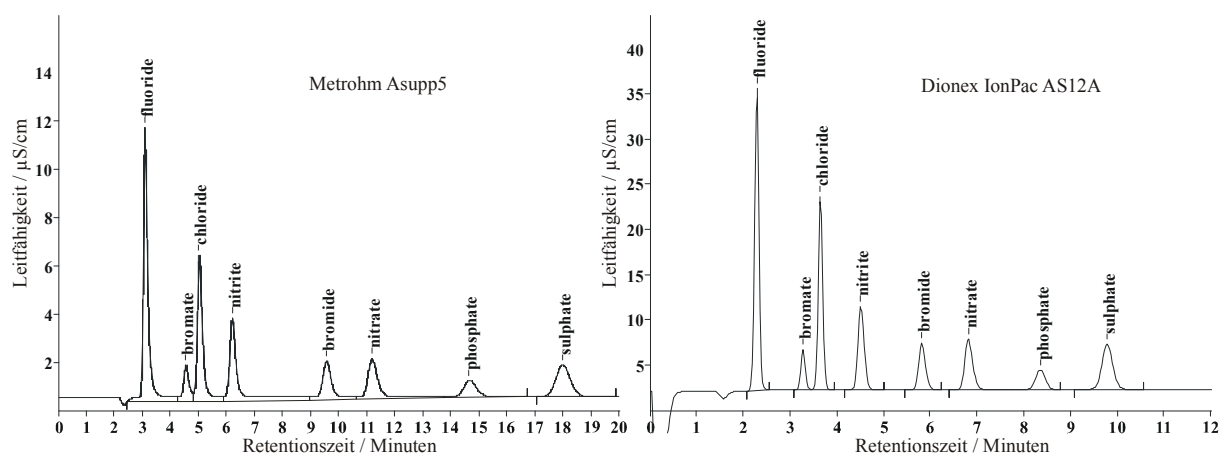
Die experimentell bestimmte Einsatzdauer der Trennsäule 1 liegt mit rund 500 Betriebsstunden in einem erfreulich hohen Bereich und macht einen anwendungsorientierten Einsatz möglich (siehe auch Kapitel 7.4).

In diesem ersten Chromatographie-System soll lediglich eine Trennung zwischen Analyten und Matrix erzielt werden. Es gilt also nicht, möglichst symmetrische Peaks und hohe Bodenzahlen zu erzielen. Hier soll der Schnitzeitpunkt, d.h. der Zeitpunkt bis zu dem das Eluat mit den Analytanionen auf die Anreicherungssäule in System 2 transferiert wird und ab dem das nitrathaltige Eluat in den Abfall geleitet werden soll, erkannt werden. Eine genauere Diskussion der für diesen „separation-step“ möglichen funktionalisierten Anionenaustauscher findet sich im folgenden Kapitel 7.3.

## Trennsäule 2

Das Austauschermaterial der Trennsäule im zweiten chromatographischen Schritt benötigt nur eine geringere Kapazität, wie sie auch bei kommerziellen Anionenaustauschersäulen üblich ist. Sie wird nur mit den gering konzentrierten Analytanionen und dem evt. mitgeschnittenen Nitrat beladen. Sie muß sehr gute chromatographische Effizienz besitzen, um eine Quantifizierung zu ermöglichen. Die Peaks müssen eine sehr gute Auflösung zeigen und das mitgeschnittene Nitrat darf die Analyse nicht stören.

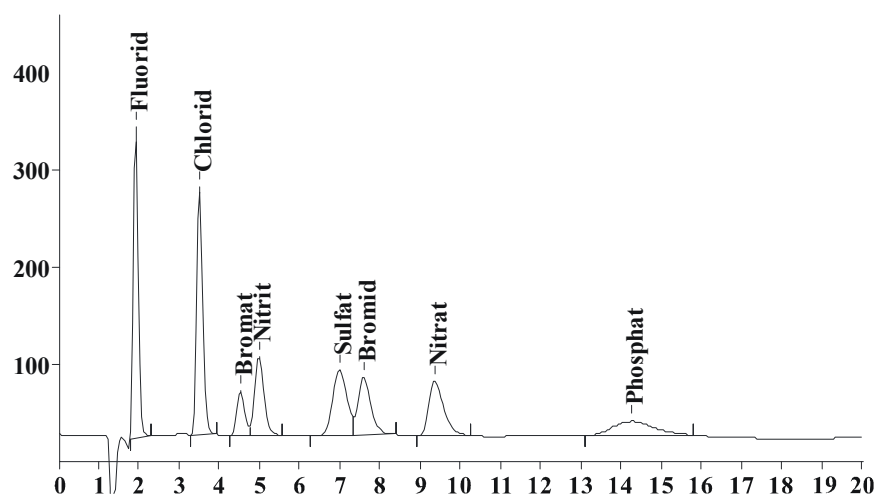
Zum Einsatz kommt hier eine Metrohm ASupp5, die eine schnelle und effiziente Trennung der gewünschten Anionen bietet und keine Interaktion mit dem Nitratpeak zeigt. Möglich ist auch der Einsatz einer anderen kommerziellen Säule, beispielsweise einer Dionex IonPac AS12A und AG12, wie der Vergleich der beiden Chromatogramme in Abbildung 7-8 zeigt. Der zeitliche Abstand zwischen Nitratpeak und Sulfat sowie Phosphat ist bei beiden Säulen ausreichend gegeben. Dies ist ein Kriterium zur Auswahl der Trennsäule 2, da wie oben beschrieben immer auch Nitrat ins zweite chromatographische System gelangt.



**Abbildung 7-8.**

Chromatogramme der acht Standardanionen in System 2 (solo), rechts Dionex IonPac AS12A und AG12, links Metrohm ASupp5.

Auch der Einsatz eines eigenen Anionenaustauschers ist denkbar. Verschiedene geeignete Materialien finden sich in Kapitel 5.1 oder auch in Kapitel 6.1 und werden dort näher behandelt. In ersten Versuchen kam der selbst hergestellte Anionenaustauscher F090299 als Trennsäule 2 zum Einsatz.



**Abbildung 7-9.**  
Chromatogramm System 2 F090299.

### Anreicherungssäule

Die Anreicherungssäule sollte, wenn möglich aus demselben chromatographischen Material bestehen wie die eingesetzte Trennsäule 2. Anderenfalls sollte der Anionenaustauscher diesem ähnlich sein. Eine geringere Kapazität wird schon allein aus den kleineren Dimensionen der Anreicherungssäule erreicht. Wichtig ist auch, daß die Säule praktisch keinen eigenen Staudruck ( $< 2$  bar) besitzt. Ferner ist der Einsatz einer kommerziell erhältlichen Anreicherungssäule möglich. Im Kapitel 7.3 findet sich ein ausführlicher Vergleich verschiedener getesteter Anreicherungssäulen.

In ersten Versuchen wurden zusätzlich zu den in Kapitel 7.3 aufgeführten Anreicherungssäulen noch weitere Säulen getestet. Bei Einsatz der selbst hergestellten Trennsäule F090299 in System 2 wurde eine aus demselben Material hergestellte Anreicherungssäule benutzt. Problematisch hierbei ist der zu hohe Staudruck, den diese kleine Säule besitzt. Ferner kamen in der Erprobungsphase unterschiedliche kommerzielle Anreicherungssäulen zum Einsatz.

Zum Beispiel eine Dionex Ion-Pac TAC-LP1, bestehend aus einem PS/DVB-Grundgerüst, das mit einem vollständig aminierten Anionenaustauscher-Latex agglomeriert ist. Die Kapazität dieser Säule ist mit  $25 \mu\text{Mol}$  relativ hoch. Da es sich jedoch um einen schwach basischen Anionenaustauscher (tertiäres Amin) handelt, wird dies ausgeglichen. Eine Besonderheit dieser Säule liegt darin, daß sie vor der Beladung mit Analyten schwach sauer gespült werden muß. Dazu reicht schon ein Spülen mit dest. Wasser aus. Auch dieses ist auf die Aminierung mit tertiären Aminen und die dadurch bedingte schwache Basizität

zurückzuführen. Aufgrund dieses zusätzlichen Aufwandes wurde auf den weiteren Einsatz dieser Anreicherungssäule verzichtet.

Die oben beschriebene Anreicherungssäule wurde dann durch eine Metrohm Dual 2 ersetzt. Hier entfällt der Spülschritt, der auch eine Gefahr der Einschleppung von Verunreinigungen barg. Jedoch ist die Kapazität dieser Säule relativ gering und in ausführlichen Tests konnte sie sich nicht als Anreicherungssäule etablieren.

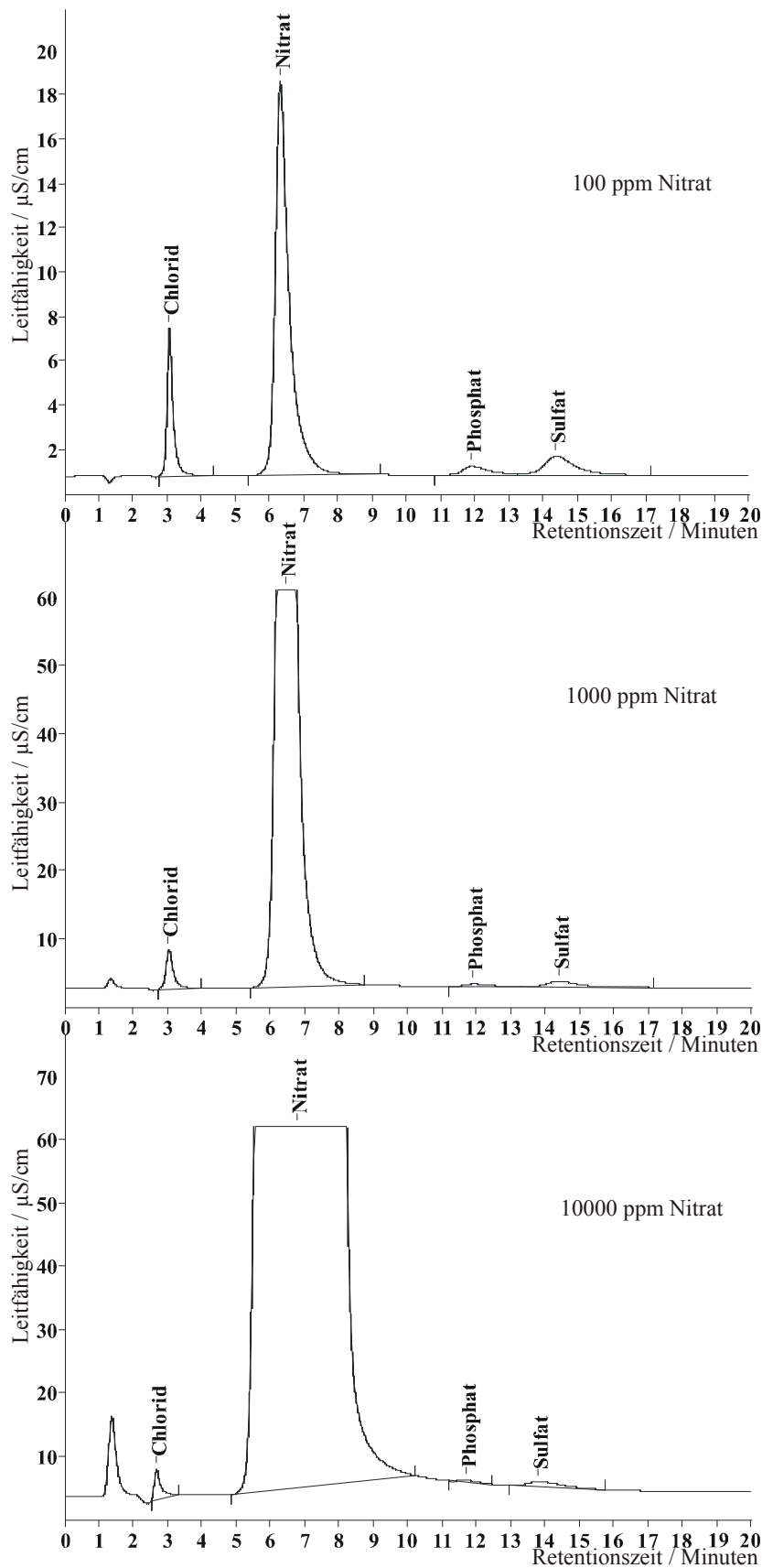
### **7.3 *Vergleich verschiedener Säulenmaterialien für den „separation-step“***

#### **7.3.1 Erste Versuche mit PS/DVB/EGDMA-Copolymer nach alter Rezeptur:**

##### **F140699 und mögliche Alternativen**

Um einen geeigneten Anionenaustauscher für den „separation-step“ zu finden, wurden zu Beginn des Projektes verschiedene kommerzielle und selbst hergestellte Materialien getestet und die Ergebnisse miteinander verglichen. Zum Einsatz kamen die kommerziellen Säulen Phenomenex StarIon A300, Dionex IonPac AS10 und AS12A mit AG12, sowie die eigenen Anionenaustauscher F090299 und F140699.

Beginnen wir die Betrachtung mit den kommerziellen Säulen und hier mit der Phenomenex StarIon A300. Dieser Anionenaustauscher beruht auf einem PS/DVB-Grundgerüst und trägt quaternäre Ammoniumfunktionen als Austauschergruppen. Zum Testen wurde die Säule mit dem üblichen Eluenten bestehend aus 1,7 mMol/l Natriumhydrogencarbonat und 1,8 mMol/l Natriumcarbonat verwendet. Es wurden Lösungen mit unterschiedlicher Nitratkonzentration (100, 1000 und 10000 ppm) und einer konstanten Menge an Chlorid, Sulfat und Phosphat (je 10 ppm) injiziert. Das Ergebnis für die StarIon A300 ist in der folgenden Abbildung 7-10 dargestellt.

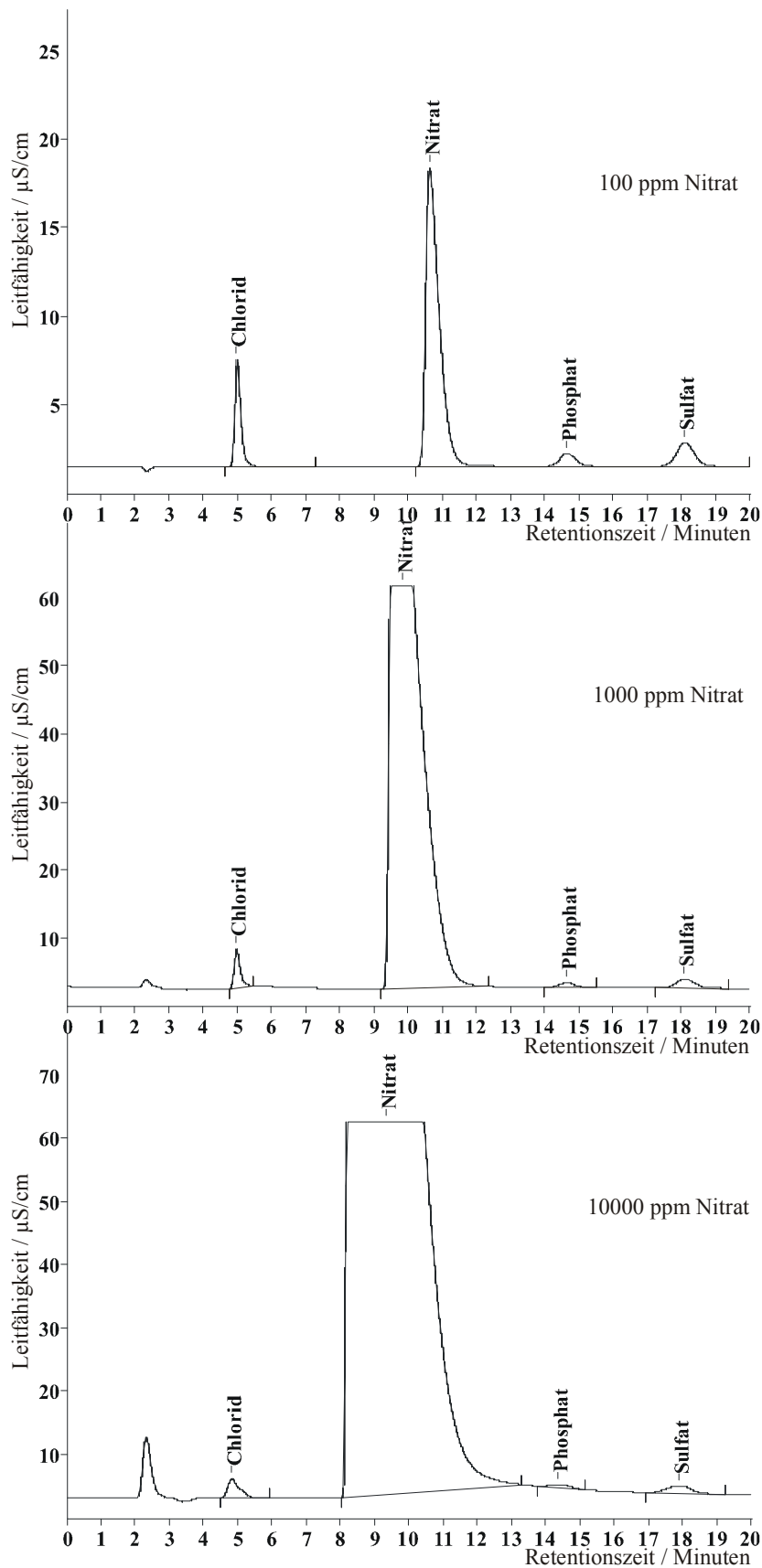


**Abbildung 7-10.**

Chromatogramme der Säule Phenomenex StarIon A300 mit einem Eluenten bestehend aus 1,7 mMol  $\text{NaHCO}_3$  und 1,8 mMol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Nitratkonzentration wurde in 10er-Potenzen erhöht, die Konzentration an Chlorid, Sulfat und Phosphat bleibt gleich (10 ppm).

Bei der Verwendung der Phenomenex StarIon A300 mit der für diese Säule vorgesehenen Eluenten liegt der Nitratpeak mitten im Chromatogramm, d.h. Chlorid wird vorher und Sulfat und Phosphat werden nach Nitrat eluiert. Positiv fällt auf, daß die Verbreiterung des Nitratpeaks durch Erhöhung der Konzentration relativ gering ist. Auch ist selbst bei 10000 ppm noch eine ausreichende Trennung zwischen Matrix (Nitrat) und Analyten (Chlorid, Sulfat und Phosphat) vorhanden. Für einen Einsatz als Trennsäule im „separation-step“ ist diese Säule allerdings schon aufgrund der Tatsache, daß zweimal geschnitten werden müßte, nicht geeignet.

Betrachten wir als nächstes die Ergebnisse für die Säule Dionex IonPac AS12A mit Vorsäule AG12. Dieser Anionenaustauscher basiert auf einem EVB/DVB-Grundgerüst, das mit einem Latex auf Basis von Vinylbenzylchlorid belegt ist. Diese Säule wurde auch mit dem vom Hersteller vorgeschlagenen Eluenten bestehend aus 0,3 mMol/l Natriumhydrogencarbonat und 2,7 mMol/l Natriumcarbonat getestet. Wiederum wurde die Nitratkonzentration in 10er-Potenzen erhöht (100, 1000 und 10000 ppm) und die Menge an Chlorid, Sulfat und Phosphat mit je 10 ppm beibehalten. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Abbildung 7-11 auf der folgenden Seite dargestellt.



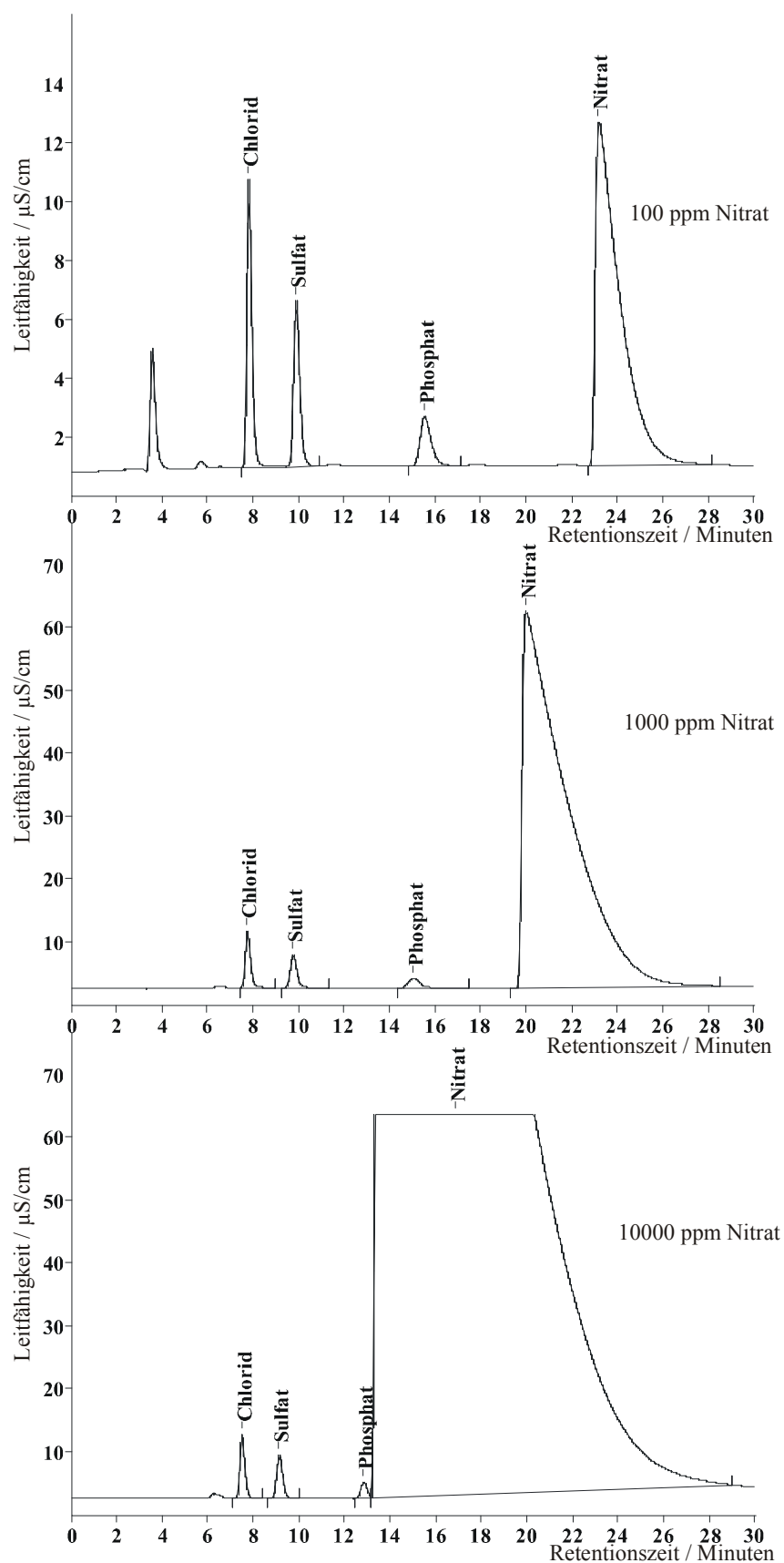
**Abbildung 7-11.**

Chromatogramme der Säule Dionex IonPac AS12A mit AG12 mit einem Eluenten bestehend aus 0,3 mMol  $\text{NaHCO}_3$  und 2,7 mMol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Nitratkonzentration wurde in 10er-Potenzen erhöht, die Konzentration an Chlorid, Sulfat und Phosphat bleibt gleich (10 ppm).



Auch bei der Säule Dionex IonPac AS12A liegt der Nitratpeak mitten im Chromatogramm. Wiederum hält sich die Verbreiterung desselben durch Erhöhung der Konzentration in Grenzen. Wie auch schon bei der StarIon A300 beträgt die Basisbreite des 10000 ppm-Peaks ca. 5 Minuten. Durch die Verbreiterung des Peaks wird der nachfolgende Phosphatpeak nur geringfügig beeinträchtigt. Doch auch diese Säule ist allein aufgrund der Lage des Nitratpeaks nicht für den Einsatz als Trennsäule im „separation-step“ geeignet.

Als dritte kommerzielle Säule wurde die IonPac AS10 der Firma Dionex getestet. Auch dieser Austauscher basiert auf einem EVB/DVB-Grundgerüst, der mit einem Polyvinylbenzylchlorid-Latex belegt ist und ein tertiäres Amin als funktionelle Gruppe trägt. Die Austauscherfunktionen sind sehr hydrophob. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten im Handel erhältlichen Säulen wird hier ein Natronlauge-Eluent verwendet. Dies sollte sich für unsere Zwecke positiv auf die Elutionsreihenfolge auswirken. Wiederum wurde die Nitratkonzentration bei den Injektionen in 10er-Potenzen erhöht und die Menge an Chlorid, Sulfat und Phosphat bei je 10 ppm belassen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der unten stehenden Abbildung 7-12 dargestellt.

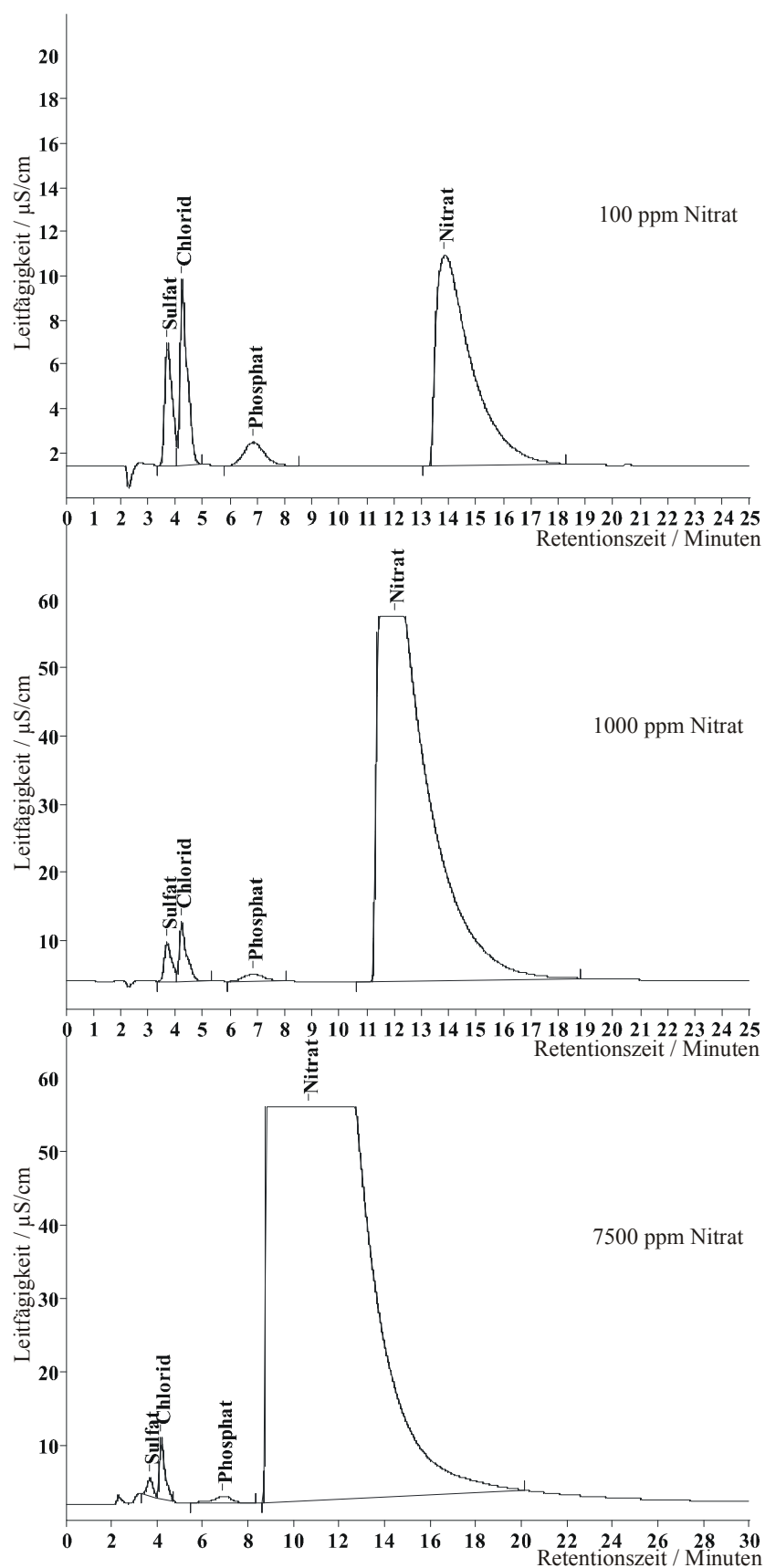


**Abbildung 7-12:**

Chromatogramme der Säule Dionex IonPac AS10 mit einem Eluenten bestehend aus 100 mMol NaOH. Die Nitratkonzentration wurde in 10er-Potenzen erhöht, die Konzentration an Chlorid, Sulfat und Phosphat bleibt gleich (10 ppm).

Wie erwartet ändert sich durch Einsatz von NaOH als Eluent die Elutionsreihenfolge in der Art, daß Nitrat ans Ende des Chromatogramms wandert. Dadurch ist es möglich, die Trennung zwischen Analyten und Matrix durch nur einen Schnitt zu erreichen. Damit ist Anionenaustauscher Dionex IonPac AS10 also prinzipiell als Säule für den „separation-step“ geeignet. Etwas schwierig wird die Trennung jedoch dadurch, daß der Phosphatpeak bei hoher Nitratkonzentration direkt vor diesem riesigen Peak liegt. Hier ist es schwierig, die Schnittzeit optimal zu wählen, um einerseits sicherzustellen, daß alles Phosphat gesammelt wird und andererseits möglichst wenig Nitrat mitgeschnitten wird. Außerdem ist die Schnittzeit mit ca. 6 Minuten relativ lange.

Zum Vergleich mit den drei kommerziellen Anionenaustauscher wurden nun zwei selbst hergestellte Anionenaustauscher herangezogen. Säule F090299 basiert auf einem PS/DVB/EGDMA-Grundgerüst und wurde mit TEA aminiert. Als Eluent wurde eine 50 mMol Natronlauge verwendet. Die Besonderheit dieser Messungen liegt darin, daß zwei Säulen hintereinandergeschaltet wurden, so daß die effektive Säulenlänge 250 mm betrug. Auch hier wurde die Nitratkonzentration stetig erhöht während Chlorid, Sulfat und Phosphat mit je 10 ppm konstant gehalten wurden. Im Unterschied zu allen anderen Säulen wurde hier jedoch als höchste Nitratkonzentration 7500 ppm gewählt. Die Chromatogramme dieser Messungen sind in der Abbildung 7-13 auf der nächsten Seite dargestellt.

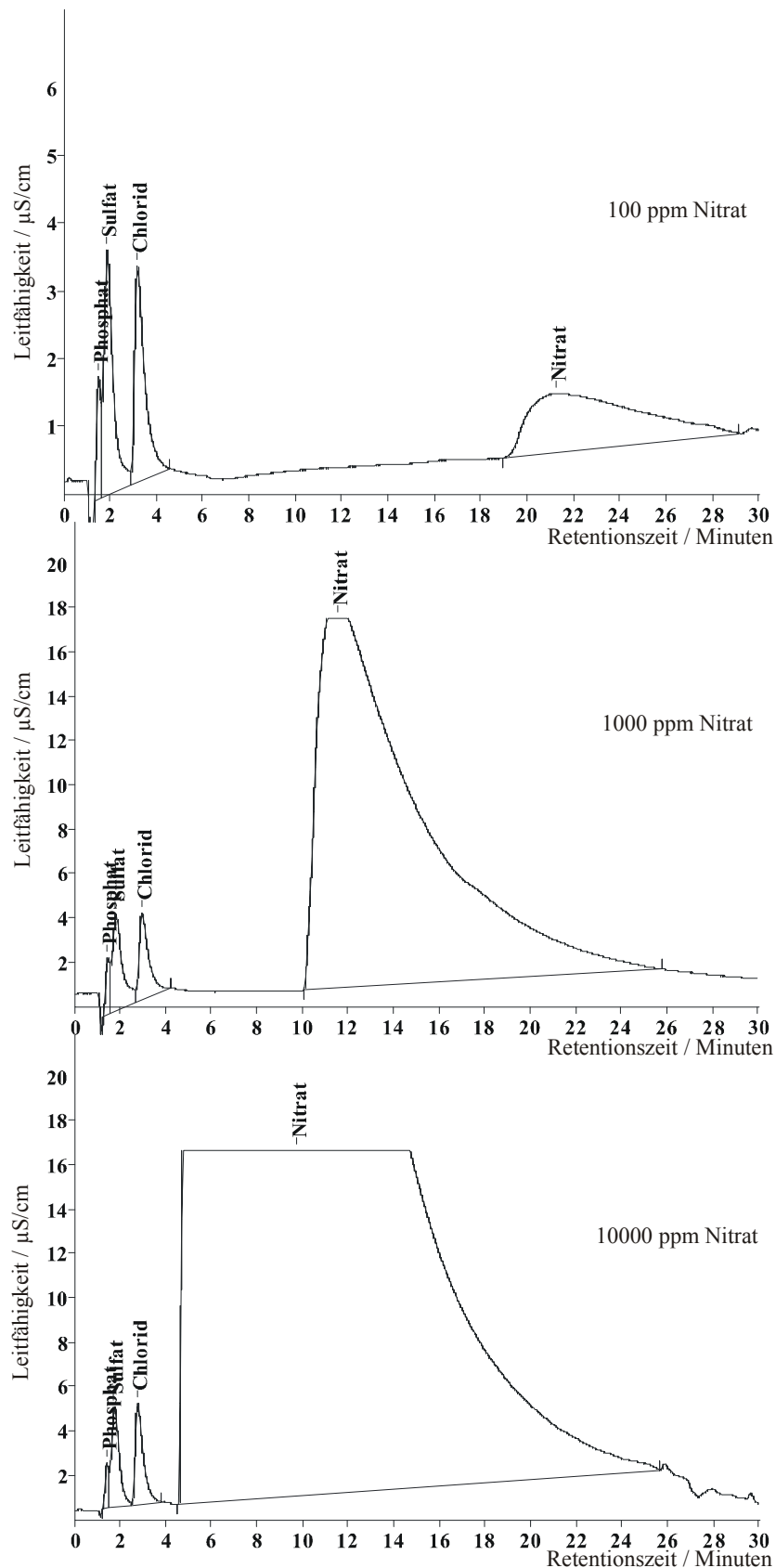


**Abbildung 7-13.**

Chromatogramme der Säule F090299 gemessen mit einem Eluenten aus 50 mMol NaOH. Die Nitratkonzentration wurde stetig erhöht während die Konzentration an Chlorid, Sulfat und Phosphat konstant (je 10 ppm) blieb.

Auch bei diesen Messungen liegen die drei Analytanionen Chlorid, Sulfat und Phosphat vor dem Nitratpeak im Chromatogramm. Nur sind hier Chlorid und Sulfat in der Elutionsreihenfolge vertauscht. Der Abstand zwischen Phosphat- und Nitratpeak ist im unteren Chromatogramm bei der höchsten Nitratkonzentration größer als bei der vorherigen Säule IonPac AS10. Die Schnittzeit ist auch hier mit ca. 5 Minuten relativ lang, kann aber besser definiert werden und es sollte weniger Nitrat mitgeschnitten werden.

Zum Abschluß dieses Vergleiches wird der selbst hergestellte Anionenaustauscher F140699 betrachtet. Dieser basiert wiederum auf einem PS/DVB/EGDMA-Grundgerüst, wurde chloromethyliert und mit dem polaren Amin TEA umgesetzt. Danach wurde das Material tosyliert und erneut mit TEA aminiert. Seine Austauscherkapazität liegt bei über 700  $\mu\text{Mol/g}$ . In den Chromatogrammen der folgenden Abbildung 7-14 wurde die Nitratkonzentration wiederum in 10er-Potenzen erhöht und die Konzentration an Chlorid, Sulfat und Phosphat (je 10 ppm) beibehalten.



**Abbildung 7-14.**

Chromatogramme der Säule F140699 mit einem Eluenten bestehend aus 100 mMol NaOH. Die Nitratkonzentration wurde in 10er-Potenzen erhöht, die Konzentration an Chlorid, Sulfat und Phosphat (je 10 ppm) wurde beibehalten.

Auch bei Anionenaustauscher F140699 liegt der Nitratpeak am Ende des Chromatogramms. Die Elutionsreihenfolge der Analytanionen hat sich hier wieder verändert. Nun liegen die beiden mehrwertigen Anionen am Beginn der Elutionsreihenfolge und das einwertige Anion Chlorid folgt vor Nitrat. Die Trennung zwischen den beiden letzteren ist auch bei der höchsten Nitratkonzentration noch ausreichend. Besonders positiv fällt hier auf, daß die Schnittzeit mit ca. 3 Minuten sehr kurz ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß alle mit Natronlauge-Eluenten getestete Säulen für den Einsatz im „separation-step“ geeignet sind. Jedoch ist die Schnittzeit bei den beiden Säulen IonPac AS10 und F090299 sehr lang, so daß auf weitere Tests dieser Anionenaustauscher verzichtet wurde. Säule F140699 hingegen wurde in System 1 der modularen IC eingebaut und hier wurden ausführliche weitere Tests durchgeführt, die in den folgenden Abschnitten besprochen werden sollen.

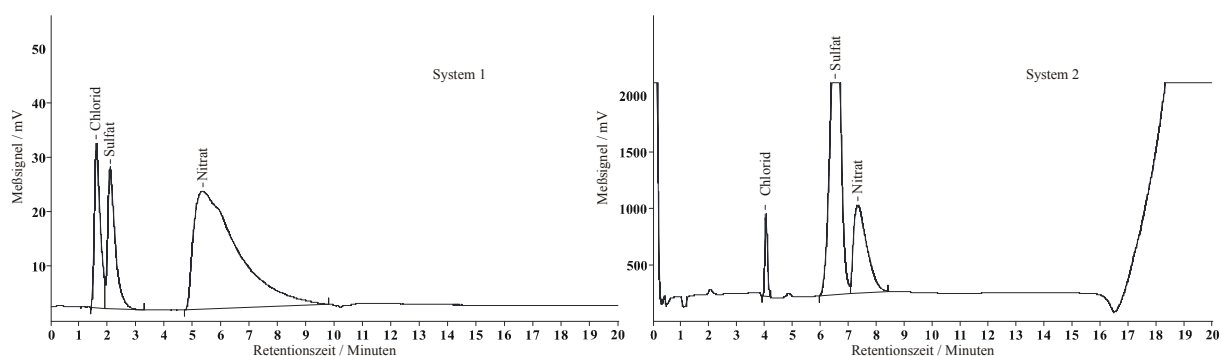
Im ersten Schritt wurde Säule F140699 in System 1 mit Säule F090299 in System 2 gekoppelt. Die wichtigsten Parameter dieser Messungen finden sich in der folgenden Tabelle 7-3.

**Tabelle 7-3.**

*Meßparameter der Systeme 1 und 2 für die Messungen mit Säulen F140699 und F090299.*

	<b>System 1</b>	<b>System 2</b>
Säule	F140699	F090299
Eluent	100 mMol NaOH	15 mMol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und 0,1 mMol HClO <sub>4</sub>
Flußrate	1 ml/Minute	1 ml/Minute
Injektionsvolumen	200 µl	
Konzentratorsäule		Dionex TAC-LP1

Die Ergebnisse dieser Messungen werden im folgenden anhand eines Beispielen gezeigt. Injiziert wurde in System eine Probe bestehend aus 100 ppm Nitrat und je 10 ppm Chlorid und Sulfat. Das Eluat von System 1 wurde in der Zeit von 0 bis 6 Minuten auf die Konzentratorsäule geleitet. Zu beachten bei den folgenden Chromatogrammen ist, daß der Dionex ASRN- Suppressor mit Schwefelsäure als Regenerant eingesetzt wurde. Daraus erklärt sich wie in Abschnitt 7.2 beschrieben der hohe Sulfatpeak in System 2.



**Abbildung 7-15.**

Chromatogramme aus System 1 und 2 bei Verwendung der Säulen F140699 und F090299. Injiziert wurde eine Probe aus 100 ppm Nitrat und je 10 ppm Chlorid und Sulfat.

Deutlich fällt im Chromatogramm aus System 2 der viel zu hohe Sulfatpeak bedingt durch Blindwerte aus dem Suppressor in System 1 auf. Der Nitratpeak in System 2 basiert auf der zu langen Schnittzeit in System 1, wodurch mindestens 1 Minute lang nitrathaltiges Eluat auf der Konzentratorsäule gesammelt wird. Der Chloridpeak im Chromatogramm aus System 2 erscheint ebenfalls zu hoch. Die ähnlichen Resultate in allen anderen Messungen in dieser Kombination lassen eine Chloridquelle in diesem System vermuten. Diese Problematik wird in der folgenden Kombination noch ausführlicher betrachtet.

Für weitere Messungen mit Säule F140699 in System 1 wurde diese mit Säule Dionex IonPac AS12A und AG12A in System 2 kombiniert. Die Parameter dieser Messungen sind in der folgenden Tabelle 7-4 dargestellt.

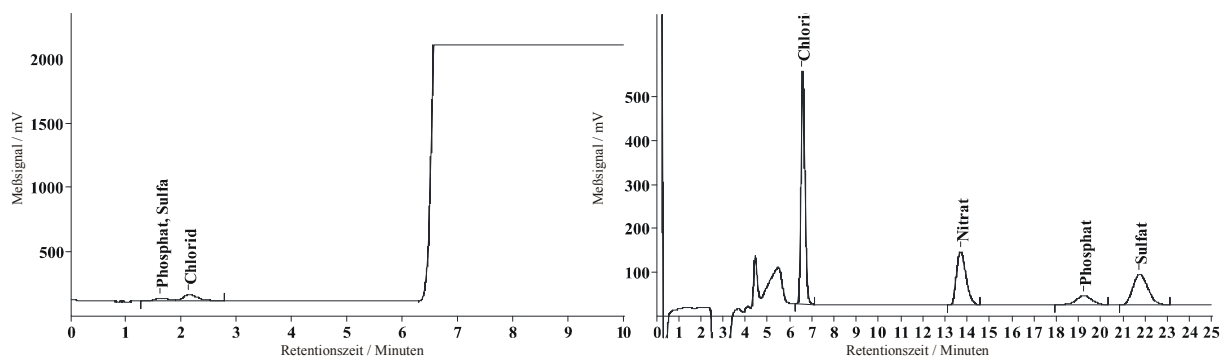
**Tabelle 7-4.**

Meßparameter bei Kombination von F140699 in System 1 und Dionex IonPac AS12A und AG12A in System 2.

	System 1	System 2
Säule	F140699	Dionex IonPac AS12A und AG12A
Eluent	100 mMol NaOH	2,7 mMol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und 0,28 mMol NaHCO <sub>3</sub>
Flußrate	1 ml/Minute	1,2 ml/Minute
Injektionsvolumen	200 µl	
Konzentratorsäule		Dionex TAC-LP1
Suppressor	Metrohm 793	Metrohm



Die Ergebnisse der Messungen in dieser Kombination werden anhand der Chromatogramme in der folgenden Abbildungen 7-16 dargestellt. Hier wurde im System 1 eine Probe bestehend aus je 1 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat injiziert. Die Schnittzeit wurde hier von 0 bis 3 Minuten gewählt.

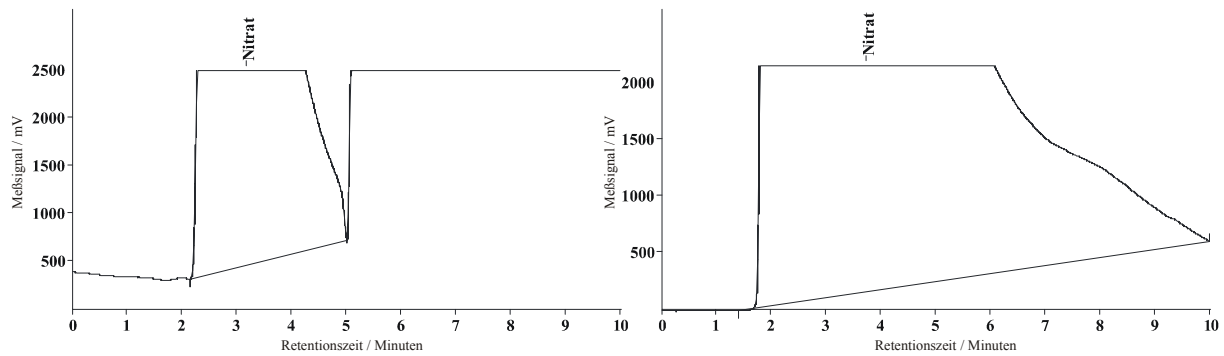


**Abbildung 7-16.**

Chromatogramme aus System 1 und 2 bei Verwendung von Säulen F140699 und Dionex IonPac AS12A und AG12A. Injiziert wurde eine Probe bestehend aus je 1 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat.

Im System 1 fallen in diesem Beispiel Phosphat- und Chloridpeak zusammen. In System 2 erhält man nur einen kleinen Nitratpeak, der durch den Suppressor in System 1 verursacht wird. Die Größe und das Verhältnis zueinander von Phosphat- und Sulfatpeak erscheinen in Ordnung zu sein. Auch hier fällt auf, daß der Chloridpeak in System 2 verhältnismäßig zu hoch ist. Dies ist auch in dieser Kombination bei allen Messungen zu beobachten. Die Herkunft des Blindwertes konnte nicht endgültig geklärt werden. Es wird aber vermutet, daß es mit der Art der Funktionalisierung der Säule in System 1 zusammenhängt. Die mittels Chloromethylierung funktionalisierten Anionenaustauscher, die in System 1 eingesetzt wurden, zeigten alle sehr hohe Chloridblindwerte, daher wurde in den folgenden Testreihen Säulen mit chloridfreier Funktionalisierung herangezogen (siehe ab Kapitel 7.2.2).

Nichtsdestotrotz sollen im folgenden noch einige Messungen mit der Kombination aus F140699 und Dionex IonPac AS12A gezeigt werden. Dabei handelt es sich um Injektionen von Salpetersäureproben. Im ersten Beispiel werden verschiedene Verdünnungen der Säure injiziert und die folgende Abbildung 7-17 zeigt den Unterschied zwischen einer 1:1000 verdünnten und einer 1:100 verdünnten Salpetersäureprobe (hochrein, 70%ig).

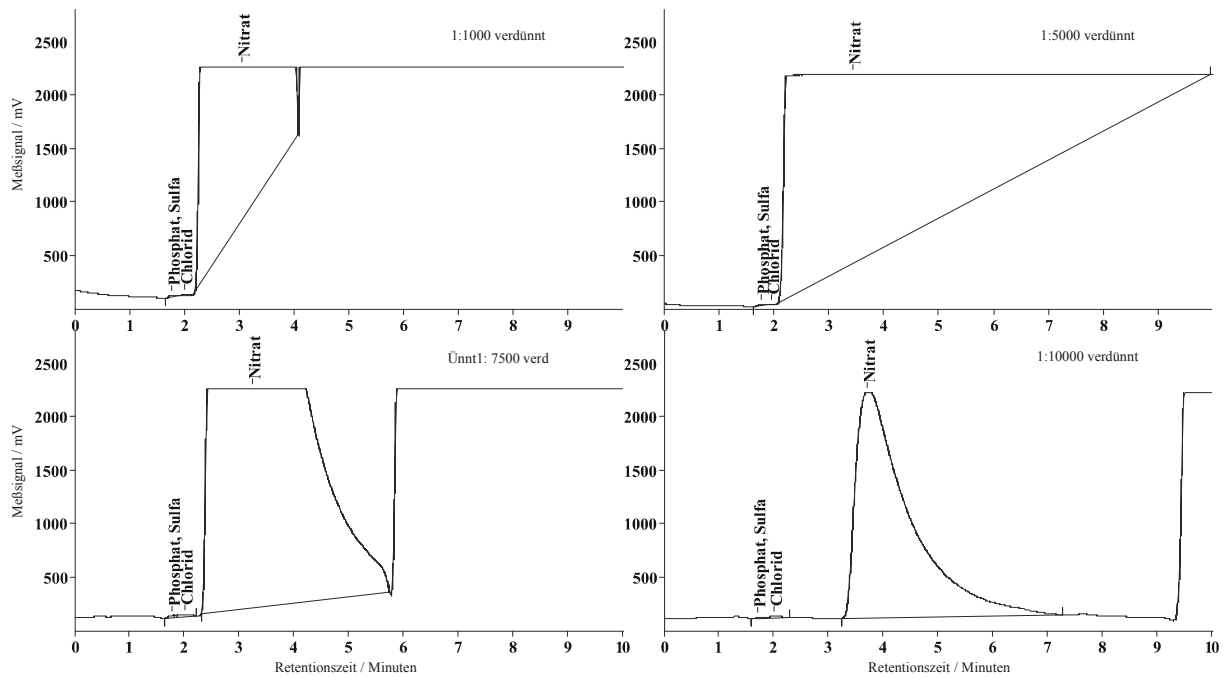


**Abbildung 7-17.**

*Chromatogramme einer 1:1000 bzw. 1:100 verdünnten hochreinen 70%igen Salpetersäure, injiziert in System 1 mit Säule F140699 und 100 mMol NaOH als Eluent.*

Der Vergleich dieser beiden Verdünnungen zeigt, daß bei der konzentrierteren Probe (1:100 verdünnt), der Nitratpeak fast das ganze Chromatogramm beherrscht. Es ist also anzunehmen, daß hier eine Trennung zwischen Analyten (Chlorid, Sulfat und Phosphat) und Matrix (Nitrat) nicht oder nur noch teilweise möglich ist. Bei der Verdünnung 1:1000 bleiben immerhin am Anfang des Chromatogramms noch 2 Minuten übrig, in denen es möglich sein sollte, die Analyten vom Nitrat abzutrennen.

Aus dem obigen Vergleich ergibt sich, daß die Verdünnung mindestens 1:1000 betragen sollte. Doch reicht dies für eine Trennung zwischen Analyten und Matrix aus? Zur Beantwortung wurde die hochreine 70%ige Salpetersäure unterschiedlich stark verdünnt und jede Probe mit jeweils 1 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat angereichert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der unten stehenden Abbildung 7-18 dargestellt. Es handelt sich um die Verdünnungen 1:1000, 1:5000, 1:7500 und 1:10000.

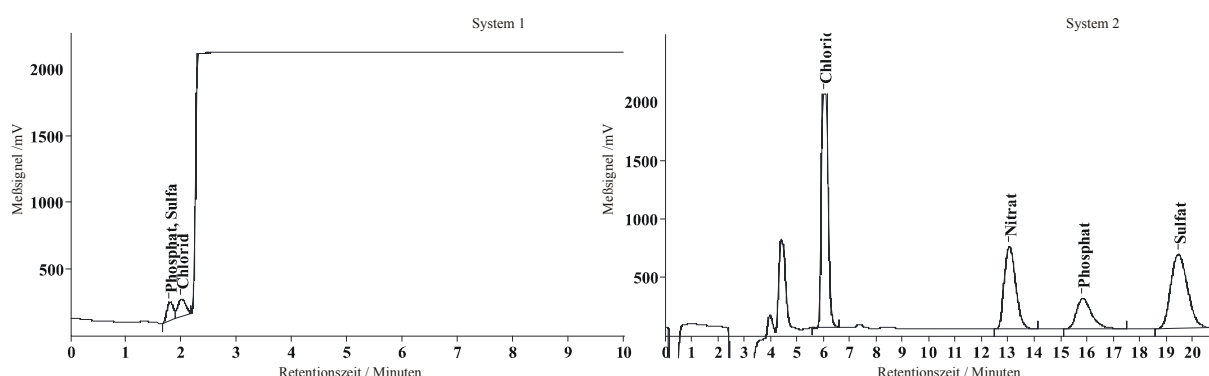


**Abbildung 7-18.**

*Chromatogramme unterschiedlich stark verdünnter Salpetersäureproben (70%ig, hochrein) versetzt mit jeweils 1 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat, injiziert in System 1 mit Säule F140699 und 100 mMol NaOH als Eluent. Die Verdünnungen waren 1:1000, 1:5000, 1:7500 und 1:10000.*

Bei Betrachtung obiger Chromatogramme fällt auf, daß nicht immer der Nitratpeak deutlich zu erkennen ist. Nur bei der 1:10000-Verdünnung ist eine eindeutige Trennung zwischen Peak und abdriftender Baseline zu sehen. Bei der 1:7500 verdünnten Probe kehrt die Aufnahme gerade noch auf die Ebene der Baseline zurück, bevor sie außerhalb des Meßbereiches verschwindet. Bei der 1:5000 verdünnten Probe ist kein Nitratpeak in diesem Sinne zu erkennen. Er verschmilzt mit dem Abdriften der Baseline bedingt durch die erschöpfte Leistung des Suppressors. Bei der 1:1000 verdünnten Probe ist die Trennung zwischen Nitratpeak und abdriftender Baseline nur zu erahnen. Bei allen vier Chromatogrammen ist die Konzentration des Nitrats so hoch, daß der gewählte Meßbereich zur Aufnahme des Peaks nicht ausreichend ist. Dies drückt sich durch den waagrechten oberen Abschluß der Peaks aus. Dies ist aber für die Aufnahme der Chromatogramme im ersten System nicht wichtig, da ja hier lediglich eine Trennung zwischen Analyten und Matrix erreicht werden soll. Dies ist in allen vier Chromatogrammen mehr oder weniger gut gegeben. Man sieht, daß sich der Beginn des Nitratpeaks bei den drei konzentriertesten Proben kaum noch verändert. Auch die Flächen der Analytpeaks bleiben ziemlich gleich, so daß man als Ergebnis dieser Meßreihe festhalten kann, daß es möglich sein sollte, mit einer 1:1000 verdünnten Probe vernünftige Analysenergebnisse zu erhalten.

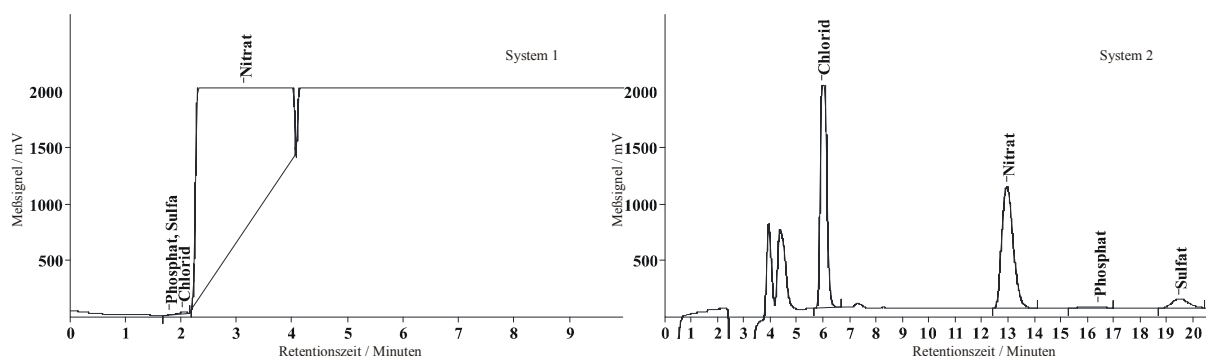
Zusammenfassend aus allen bisherigen mit Säule F140699 durchgeführten Tests läßt sich sagen, daß man diese als Säule in System 1 in Kombination mit Dionex IonPac AS12A als Säule in System 2 einsetzen kann. Dabei kommt in System 1 ein Metrohm 793 als Suppressor mit Salpetersäure (100 mMol/l) als Regenerant zum Einsatz. Die Salpetersäureproben sollen vor Injektion 1:1000 verdünnt und dann ein Volumen von 200 µl injiziert werden. Im folgenden sollen nun Messungen in dieser Konstellation gezeigt werden. Als erstes zeigt Abbildung 7-19 die Chromatogramme aus System 1 und 2 einer konzentrierten, hochreinen Salpetersäureprobe, die 1:1000 verdünnt und mit je 1 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat angereichert wurde.



**Abbildung 7-19.**

*Chromatogramme aus System 1 und 2 einer 1:1000 verdünnten hochreinen Salpetersäureprobe (70%ig), die mit je 1 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat angereichert wurde. In System 1 kam Säule F140699 und in System 2 Säule Dionex IonPac AS12A zum Einsatz.*

In System 1 ist eine deutliche Trennung zwischen Analyten und Matrix erkennbar. Die Schnittzeit kann sehr gut erkannt werden. Im obigen und im noch folgenden Beispiel wurde jeweils von 0 bis 2,2 Minuten gesammelt. Wie man im Chromatogramm aus System 2 erkennt resultiert hier nur ein relativ geringer Nitratpeak. Dieser stammt aber weniger aus einem Mitschneiden aus System 1 als vielmehr aus dem Suppressor dieses Systems. Das Größenverhältnis zwischen Phosphat- und Sulfatpeak sieht im rechten Chromatogramm gut aus. Der Chloridpeak erscheint relativ hoch zu sein. Doch betrachten wir zum Vergleich nun eine Probe derselben Salpetersäure ebenfalls 1:1000 verdünnt, jedoch mit nur noch je 50 ppb Chlorid, Sulfat und Phosphat angereichert. Die Chromatogramme aus System 1 und 2 sind in der unten stehenden Abbildung 7-20 dargestellt.



**Abbildung 7-20.**

Chromatogramme aus System 1 und 2 einer 1:1000 verdünnten hochreinen Salpetersäureprobe (70%ig), die mit je 50 ppb Chlorid, Sulfat und Phosphat angerichert wurde. In System 1 kam Säule F140699 und in System 2 Säule Dionex IonPac AS12A zum Einsatz.

Auch hier erscheint die Trennung zwischen Analyten und Matrix im Chromatogramm aus System 1 ausreichend. Diese Annahme wird durch den wiederum relativ kleinen Nitratpeak im rechten Chromatogramm bestätigt. Visuell erscheint auch hier das Größenverhältnis zwischen Phosphat- und Sulfatpeak in Ordnung, während der Chloridpeak hier deutlich zu hoch ist. Doch betrachten wir diese Beobachtungen näher und vergleichen wir in der folgenden Tabelle die Peakflächen der einzelnen Anionen für die unterschiedlichen Konzentrationen. Dabei beschränke ich mich auf die relevanten Werte der drei Analyten aus den Messungen in System 2.

**Tabelle 7-5.**

Vergleich der Peakflächen der Analyten aus den Chromatogrammen aus System 2 bei Konzentrationen von 1 ppm bzw. 50 ppb.

	Peakfläche 1 ppm / mV*sec	Peakfläche 50 ppb / mV*sec
Chlorid	35751	34408
Sulfat	28030	3510
Phosphat	10248	763

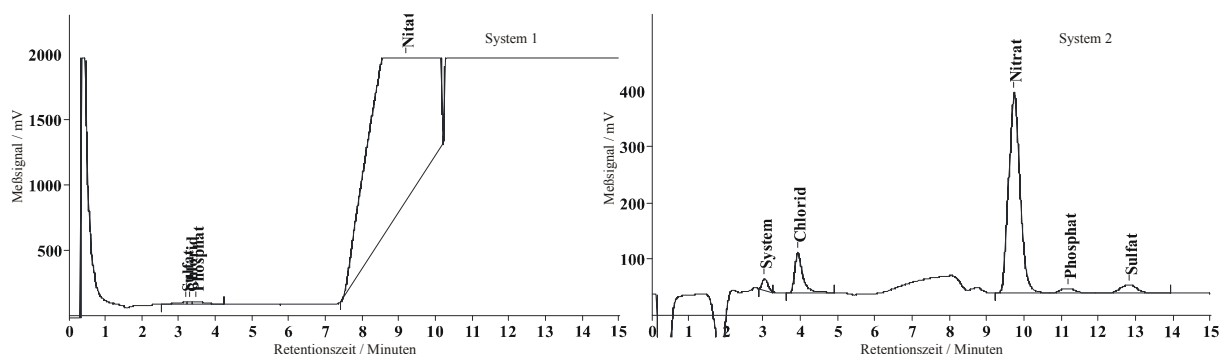
Die Abnahme der Peakfläche des Anions Phosphats entspricht ungefähr der Abnahme der Konzentration in der Probe. Beim Sulfat reduziert sich die Peakfläche bei niedrigerer Konzentration deutlich. Der Wert liegt jedoch ungefähr doppelt so hoch wie erwartet. Die Peakflächen für Chlorid bleiben nahezu konstant. Dies läßt auf einen erheblichen Chloridblindwert schließen, wie es schon weiter oben in diesem Kapitel und auch ausführlicher in Kapitel 7.2 dargestellt wurde. Als Konsequenz aus diesen Erfahrungen wurde

bei den in den nachfolgenden Abschnitten beschriebenen Säulen darauf geachtet, daß die Funktionalisierung chloridfrei erfolgte. So sollte dieser Chloridblindwert verhindert werden.

### **7.3.2 Erste Säule mit reinem PS/DVB-Grundgerüst: A050901 (Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten)**

Dieser Anionenaustauscher basiert auf einem PS/DVB-Grundgerüst (P100601SNa+b), das mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten funktionalisiert und mit DEMA aminierte wurde. Die Kapazität des fertigen Austauschers beträgt 386  $\mu\text{Mol/g}$ . Dies ist also eine Trennsäule, die ohne chloridhaltige Reagenzien synthetisiert wurde und somit nicht mehr die vorher gefundenen Blindwerte zeigen sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Noch immer finden sich im Chromatogramm von System 2 Chlorid- und auch Sulfat-Blindwerte, deren Flächen sind relativ klein und auch ziemlich konstant (siehe letzte Spalte in Tabelle 7-6). Im Vergleich zu den Peakflächen der 10ppm-Standards können die Blindwerte auf etwa 100 ppb abgeschätzt werden.

Die folgende Abbildung 7-21 zeigt Chromatogramme, bei denen diese Trennsäule in System 1 eingebaut ist. In System 2 wird eine Metrohm ASupp5 als Trennsäule verwendet. Die in System 1 aufgegebene Probe enthält dabei jeweils 1 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat und 1000 ppm Nitrat. Die Trennung zwischen Analyten und Matrix in System 1 ist sehr deutlich, wobei jedoch die Peaks der Analytanionen nicht mehr getrennt werden. Die eingesetzte Nitratkonzentration ist relativ gering, doch auch höhere Konzentrationen sollten hier noch eine ausreichende Trennung zeigen. Man erkennt auch, daß die Leitfähigkeit am Ende sehr schnell ansteigt. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die Wirkung des Suppressors erschöpft ist und damit die Leitfähigkeit außerhalb des Meßbereiches liegt. Der Beginn des Nitratpeaks ist kurz vorher noch zu sehen.



**Abbildung 7-21.**

Chromatogramme eines Mixes aus je 1 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat und 1000 ppm Nitrat aus den Systemen 1 und 2 mit A050901 als Trennsäule 1.

Mit dieser Säule war es möglich, bei mehrmaliger Injektion desselben Standards vergleichbare Peakflächen im Chromatogramm in System 2 zu erhalten. Dies ist in Tabelle 7-6 dargestellt. Es wurden jeweils 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat zusammen mit einer Matrix von 1000 ppm Nitrat injiziert. Diesen Werten wurden die Peakflächen aus Blindwertmessungen gegenübergestellt.

**Tabelle 7-6.**

Vergleich Peakflächen für Chlorid, Sulfat und Phosphat aus drei Messungen und im Vergleich zum Blindwert. Injiziert wurde jeweils eine Probe bestehend aus 1000 ppm Nitrat und je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat.

Anion	Peakflächen / mV*sec			Peakfläche Blindwert
Chlorid	12376	12519	12717	118
Sulfat	7368	7727	7212	71
Phosphat	2475	2404	2511	n.b.

Im Vergleich zu obigen Werten können nun auch Peakflächen aus Messungen, in denen lediglich die drei Analytanionen Chlorid, Sulfat und Phosphat in einer Konzentration von je 10 ppm injiziert wurden, herangezogen werden. Die entsprechenden Werte sind in der unten stehenden Tabelle 7-7 wiedergegeben.

**Tabelle 7-7.**

Peakflächen der drei Anionen Chlorid, Sulfat und Phosphat bei Injektion einer Probe, die nur diese drei Anionen enthält. Die Konzentration betrug jeweils 10 ppm.

Anion	Peakflächen / mV*sec			
Chlorid	12011	12232	13189	12717
Sulfat	7604	7478	7468	7212
Phosphat	2585	2386	2450	2511

Die Werte aus beiden Tabellen zeigen die Konstanz der Ergebnisse für die drei Anionen Chlorid, Sulfat und Phosphat unabhängig von der Art der injizierten Probe. Im zweiten Schritt soll nun noch der Vergleich mit geringeren Konzentrationen durchgeführt werden. Dazu sind in Tabelle 7-8 die Peakflächen aus Messungen verschiedener Proben mit nur je 1 ppm bzw. 100 ppb Chlorid, Sulfat und Phosphat dargestellt.

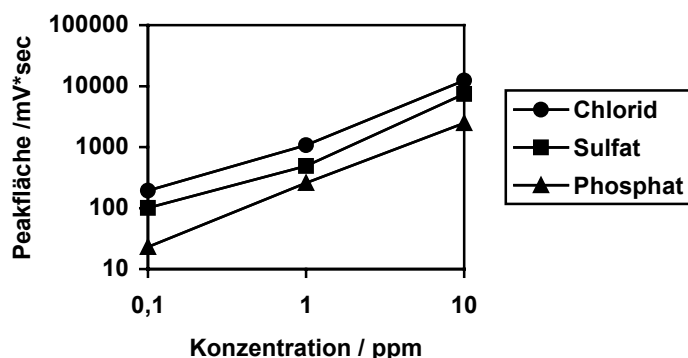
**Tabelle 7-8.**

Peakflächen der drei Anionen Chlorid, Sulfat und Phosphat bei injizierten Konzentrationen von je 1 ppm bzw. 100 ppb.

Anion	Peakflächen / mV*sec			
	1 ppm		100 ppb	
Chlorid	1083	1074	193	193
Sulfat	514	467	84	118
Phosphat	296	222	24	21

Für die beiden Anionen Chlorid und Phosphat sieht diese Konzentrationsreihe gut aus. Lediglich bei Sulfat scheinen die Peakflächen für 1 ppm zu niedrig, während eine (118) für 100 ppb zu hoch scheint. Doch schauen wir uns die obigen Ergebnisse graphisch an. Dazu sind die Mittelwerte der Peakflächen für 10 und 1 ppm, sowie 100 ppb als Datenpunkte für die Graphen der einzelnen Anionen benutzt worden.





**Abbildung 7-22.**

Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Konzentration und Peakfläche für die drei Anionen Chlorid, Sulfat und Phosphat. Dabei sind beide Achsen logarithmisch dargestellt.

Auch in dieser Art der Darstellung fällt auf, daß die Werte für Chlorid und Phosphat sehr gut zusammen passen, während die Datenpunkte für Sulfat keine Gerade bilden. Dies soll in der folgenden Tabelle 7-9 durch Angabe der Geradengleichungen der Ausgleichsgeraden und des Bestimmtheitsmaßes nochmals verdeutlicht werden.

**Tabelle 7-9.**

Gleichungen der Ausgleichsgeraden und Bestimmtheitsmaß gewonnen aus Abbildung 7-20 für die drei Anionen Chlorid, Sulfat und Phosphat.

Anion	Geradengleichung	Bestimmtheitsmaß
Chlorid	$y = 1246,2 x - 43,778$	$R^2 = 0,9997$
Sulfat	$y = 753,59 x - 111,61$	$R^2 = 0,9988$
Phosphat	$y = 247,09 x + 4,7778$	$R^2 = 1$

Auch hier zeigen sich wieder die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für Chlorid und Phosphat. Aber auch das Bestimmtheitsmaß der Sulfat-Reihe ist noch ganz gut. Abschließend kann man sagen, daß es möglich war, mit dieser Säule A090501 gute und reproduzierbare Analysenergebnisse zu erzielen. Das Problem, das bei Verwendung von Säule F140699 im vorigen Abschnitt aufgetaucht war (großer Chloridblindwert) scheint hier durch die chloridfreie Funktionalisierung des Anionenaustauschers vollständig behoben zu sein. Jedoch sind die bei Blindwertmessungen aufgetretenen Flächen für Sulfat und Chlorid für das angestrebte Analysenziel zu hoch. Sie entsprechen Konzentrationen von 100 bzw. 50 ppb und liegen somit für eine Analyse von 50 ppb in konzentrierter Salpetersäure zu hoch.

### 7.3.3 Verschiedene Anionenaustauscher als Trennsäule 1

Im weiteren Verlauf der Tests wurden verschiedene mit DEMA aminierte Anionenaustauschermaterialien für den Einsatz als Trennsäule 1 im „separation-step“ getestet. Dabei wurden alle Anionenaustauscher außer A260901 BrQ mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Bromalkan dargestellt. Für Säulen A200901II, A270302 und A050602B kam 6-Brom-1-hexen als Reagenz zum Einsatz. Für die Austauschere A180202B, A100402I und A050602A wurde 5-Brom-1-penten verwendet. A260901 BrQ hingegen wurde über eine Mehrstufenreaktion dargestellt. Diese Materialien sollen im Rahmen der Arbeit nicht näher betrachtet werden. In der folgenden Tabelle 7-10 sind jedoch die Kapazitäten der Materialien, sowie die Retentionszeiten der Anionen Chlorid, Sulfat, Phosphat und Nitrat (jeweils bestimmt durch Injektion eines 10 ppm-Standards) aufgelistet. Es zeigt sich bei allen Anionenaustauschern dieselbe Elutionsreihenfolge: Sulfat vor Chlorid vor Phosphat, welches mehr oder weniger deutlich vor Nitrat eluiert wird.

Ist keine Retentionszeit für Nitrat angegeben, so bedeutet dies, daß im Rahmen der Messungen in System 1 keine Retentionszeit bestimmt werden konnte. Dies ist in sofern schwierig, als daß der Suppressor nach einiger Zeit seine Wirkung verliert, die gemessene Leitfähigkeit damit zu hoch wird, und eine Bestimmung der Retentionszeit somit nicht mehr möglich ist. Diese Schwierigkeit ergibt sich bei allen Messungen in System 1.

Außerdem können auch keine Nettoretentionszeiten oder Kapazitätsfaktoren angegeben werden, da der Suppressor mit dem Umschalten des Injektionsventils 1 auf „Inject“ gestept wird, d.h. der Rotor des Suppressors wird gedreht, so daß eine frisch regenerierte und mit Wasser gespülte Kartusche für die Messung zum Einsatz kommt. Dies bedeutet aber, daß die Leitfähigkeit etwas Zeit braucht, um sich auf der Baseline zu stabilisieren. Deshalb kann kein Eluentendip registriert und damit auch keine Nettoretentionszeit bei den Messungen in System 1 angegeben werden.

**Tabelle 7-10.**

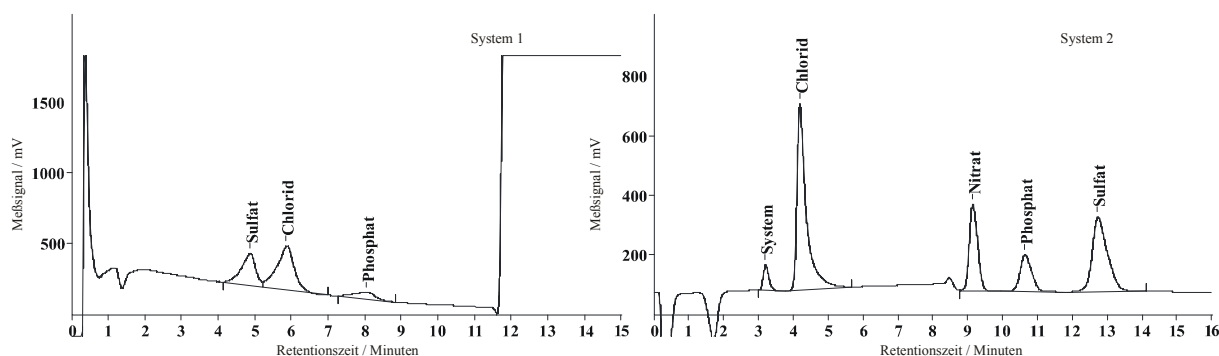
*Kapazitäten und Retentionszeiten für Chlorid, Sulfat, Phosphat und Nitrat für verschiedene DEMA-Materialien als Trennsäule 1.*

Austauscher	Kapazität / $\mu\text{Mol/g}$	$t_R$ Chlorid / Minuten	$t_R$ Sulfat / Minuten	$t_R$ Phosphat / Minuten	$t_R$ Nitrat / Minuten
A200901II	479	3,37	3,07	4,65	16,08
A260901 BrQ	240	1,52	1,33	1,32	1,55
A180202B	573	5,46	4,57	7,42	n.b.
A270302	595	5,84	4,86	8,03	n.b.
A100402I	611	6,14	5,06	8,46	n.b.
A050602A	640				
A050602B	598	4,97	3,90	6,20	n.b.

Bei einer Säule mit niedriger Kapazität (A260901 BrQ) ist keine ausreichende Trennung der Peaks vorhanden. Alle vier Anionen liegen direkt am Anfang sehr dicht zusammen und können nicht voneinander getrennt werden. Bei Säulen mit höherer Kapazität werden die Anionen deutlich separiert und auch der Abstand zwischen Analyten und Nitrat ist groß. Die Peaks der drei Analyten liegen jedoch teilweise sehr auseinander, was die Schnittzeit stark verlängert und damit die Trennung in System 2 verschlechtert. Je länger die Schnittzeit, desto mehr Eluat aus System 1 wird auf der Anreicherungsäule in System 2 gesammelt und desto mehr Nitrat aus dem Suppressor kommt in System 2 und desto größer wird die Störung durch den immer noch im basischen Bereich liegenden pH-Wert des Eluats.

Als Fazit aus all diesen Messungen muß der Anionenaustauscher für System 1 eine hohe Kapazität besitzen, eine ausreichende Trennung zwischen Analyten und Matrix bieten und dabei eine möglichst kurze Schnittzeit ermöglichen. Außerdem muß er natürlich stabil gegenüber dem basischen Eluenten einerseits und den sauren Proben andererseits sein und eine möglichst lange Betriebsdauer garantieren.

Beispielhaft für alle bisher betrachteten Anionenaustauscher sind in der folgenden Abbildung 7-23 die Chromatogramme der Säule A270302 aus System 1 und 2 dargestellt. Injiziert wurde eine Probe aus 1000 ppm Nitrat und je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat.



**Abbildung 7-23.**

Chromatogramme der Kombination Säule A270302 in System 1 und Metrohm ASupp5 in System 2. Injiziert wurde in System 1 eine Probe aus 1000 ppm Nitrat und je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat.

Im Chromatogramm aus System 1 erkennt man die relativ lange Schnittzeit, die hier von 4 bis 9 Minuten angesetzt wurde. Die Peakflächen der drei Analytanionen im Chromatogramm aus System 2 sind mit 12388 mV\*sec für Chlorid, 7820 mV\*sec für Sulfat und 2891 mV\*sec für Phosphat vergleichbar mit den Werten, die im vorangegangenen Abschnitt für Säule A050901I gefunden wurden, so daß hier eine gewisse Konstanz in der Herstellung der Anionenaustauscher zu sehen ist.

Neben den o.g. mit DEMA aminierten Anionenaustauscher wurden auch verschiedene mit TEA aminierte Materialien als Trennsäule in System 1 eingebaut. Ein Vergleich der Meßergebnisse dieser Säulen zeigt Tabelle 7-11.

**Tabelle 7-11.**

Kapazität und Retentionszeiten der Anionen Chlorid, Phosphat und Sulfat verschiedener TEA-Materialien als Trennsäule 1.

Austauscher	Kapazität / $\mu\text{Mol/g}$	$t_R$ Chlorid / Minuten	$t_R$ Sulfat / Minuten	$t_R$ Phosphat / Minuten	$t_R$ Nitrat / Minuten
A140202A	122	1,62	1,53	1,57	2,40
A140202B	147	1,71	1,59	1,63	2,45
A200901I	79	1,64	1,52	1,55	2,13

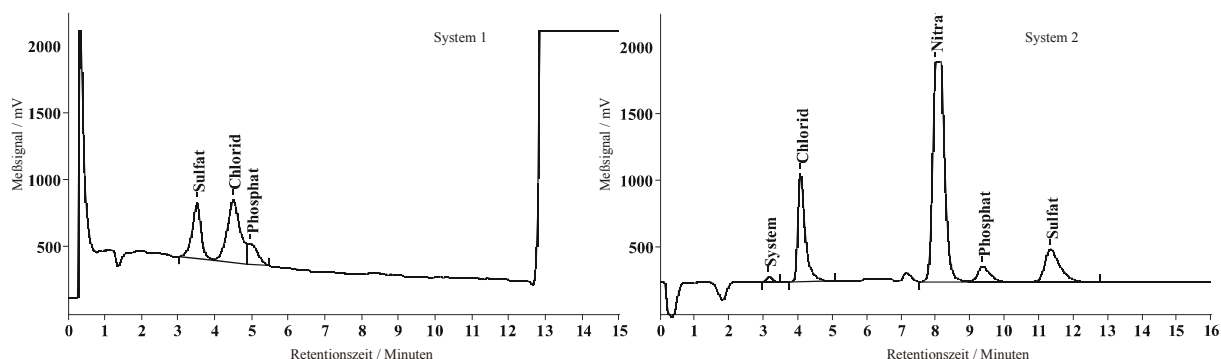
Diese polaren Aminfunktionen besitzen nur eine relativ geringe Kapazität. Dies führt zu sehr kleinen Retentionszeiten für die Analytanionen und keiner Auftrennung dieser Peaks. Doch auch die Retentionszeit des Nitrats ist sehr klein und damit liegt der Nitratpeak im Chromatogramm zu nahe an den Analytpeaks, was eine ausreichende Trennung unmöglich

macht und damit den Einsatz dieser Anionenaustauscher als Trennsäule in System 1 verhindert.

### 7.3.4 Einsatz eines PS/DVB/EGDMA-Copolymers nach neuer Rezeptur:

#### A190602II

Dieses Austauschermaterial basiert auf einem PS/DVB/EGDMA-Grundgerüst (P140502SNa). Es wurde mit 6-Brom-1-hexen in einer Friedel-Crafts-Alkylierung umgesetzt und mit DEMA aminiert. Der fertige Anionenaustauscher hat eine Kapazität von 315  $\mu\text{Mol/Säule}$  bzw. 492  $\mu\text{Mol/g}$ . Die Retentionszeiten der Analyten liegen bei 4,47 Minuten für Chlorid, 3,48 Minuten für Sulfat und 4,95 Minuten für Phosphat, wobei die Trennung zwischen Chlorid und Phosphat nicht vollständig ist. Die Retentionszeit des Nitrats konnte nicht bestimmt werden. In der folgenden Abbildung sollen beispielhaft die Chromatogramme aus System 1 und 2 bei Verwendung dieser Säule in System 1 und Metrohm ASupp5 in System 2 gezeigt werden. Injiziert wurde in System 1 eine Probe bestehend aus je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat und 1000 ppm Nitrat.



**Abbildung 7-24.**

Chromatogramme aus System 1 und 2 bei Injektion einer Probe aus 1000 ppm Nitrat und je 10 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat.

Die Elutionsreihenfolge ist hier dieselbe wie bei den in Kapitel 7.3.3 betrachteten DEMA-Säulen. Obwohl hier ein PS/DVB/EGDMA-Grundgerüst vorliegt, wie es auch bei Anionenaustauscher F140699 der Fall ist. Dort war die Retentionsreihenfolge jedoch Phosphat, Sulfat vor Chlorid. Zu beachten ist dabei, daß es sich bei dem Material in Kapitel 7.3.1 um einen chloromethylierten Austauscher mit sehr kurzer Spacergruppe handelte, während A190602II eine sehr lange Spacerkette mit zusätzlicher  $\alpha$ -ständiger Methylgruppe besitzt.

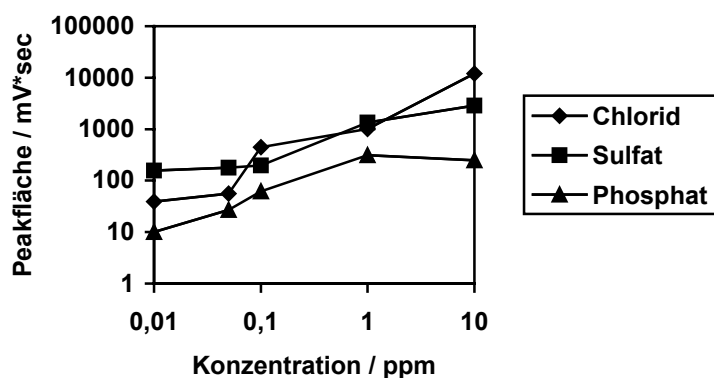
Es wurden unterschiedlich konzentrierte Standards injiziert, wobei die Konzentration der Analyten variierte und die Nitratkonzentration immer bei 1.000 ppm lag. Bei dieser Nitratkonzentration ist eine Trennung der Analyten von der Matrix immer gegeben. Tabelle 7-12 zeigt die Peakflächen der Analyten Chlorid, Sulfat und Phosphat, entnommen aus den Chromatogrammen aus System 2, für die unterschiedlich konzentrierten Standards (10 ppb in 10er Potenzen bis 10 ppm). Außerdem werden die durchschnittlichen Flächen für Chlorid und Sulfat aus den Blindwertmessungen angegeben.

**Tabelle 7-12.**

*Peakflächen der einzelnen Analyten Chlorid, Sulfat und Phosphat bei unterschiedlichen Konzentrationen.*

Anion	10 ppm	1 ppm	100 ppb	50 ppb	10 ppb	Blindwert
Chlorid	12089	1013	443	56	39	< 15
Sulfat	2883	1336	197	178	157	< 150
Phosphat	249	313	62	27	10	n.d.

Die Peakflächen der einzelnen Analytanionen ist in der folgenden Abbildung noch einmal graphisch aufgetragen. Dabei ist zu beachten, daß die Auftragung auf beiden Achsen logarithmisch erfolgt.



**Abbildung 7-25.**

*Graphische Auftragung der Peakflächen der einzelnen Anionen gegen die Konzentration. Dabei sind beide Achsen logarithmisch dargestellt.*

Das Bestimmtheitsmaß der Ausgleichsgeraden liegt für Chlorid bei 0,9988, für Sulfat bei 0,8884 und für Phosphat bei 0,3033. Die Werte für Phosphat sind also sehr schlecht. Für Chlorid und Sulfat sind sie, da es sich nur um eine einzige Meßreihe handelt relativ gut.

Die bei dieser Säule gefundenen Blindwerte liegen schon deutlich unter den bisher festgestellten Werten. Sie liegen hier im mittleren ppb-Bereich und sind nach ausreichender Einlaufzeit der Säule auch durchaus konstant. Dieser Anionenaustauscher ist durchaus zum Einsatz in Trennsystem 1 geeignet. Ausführlichere Test, wie sie bisher nur mit Säule A180202A durchgeführt wurden, sollten in Zukunft auch mit diesem Material in Betracht gezogen werden.

### 7.3.5 Ausführliche Tests mit PS/DVB-Copolymer nach neuer Rezeptur: A180202A

Die in diesem und allen folgenden Abschnitten dieses Kapitels gezeigten Messungen wurden zum großen Teil in Zusammenarbeit mit Frau Magda Biesaga von der Universität Warschau im Rahmen eines dreimonatigen Besuches in Marburg durchgeführt.

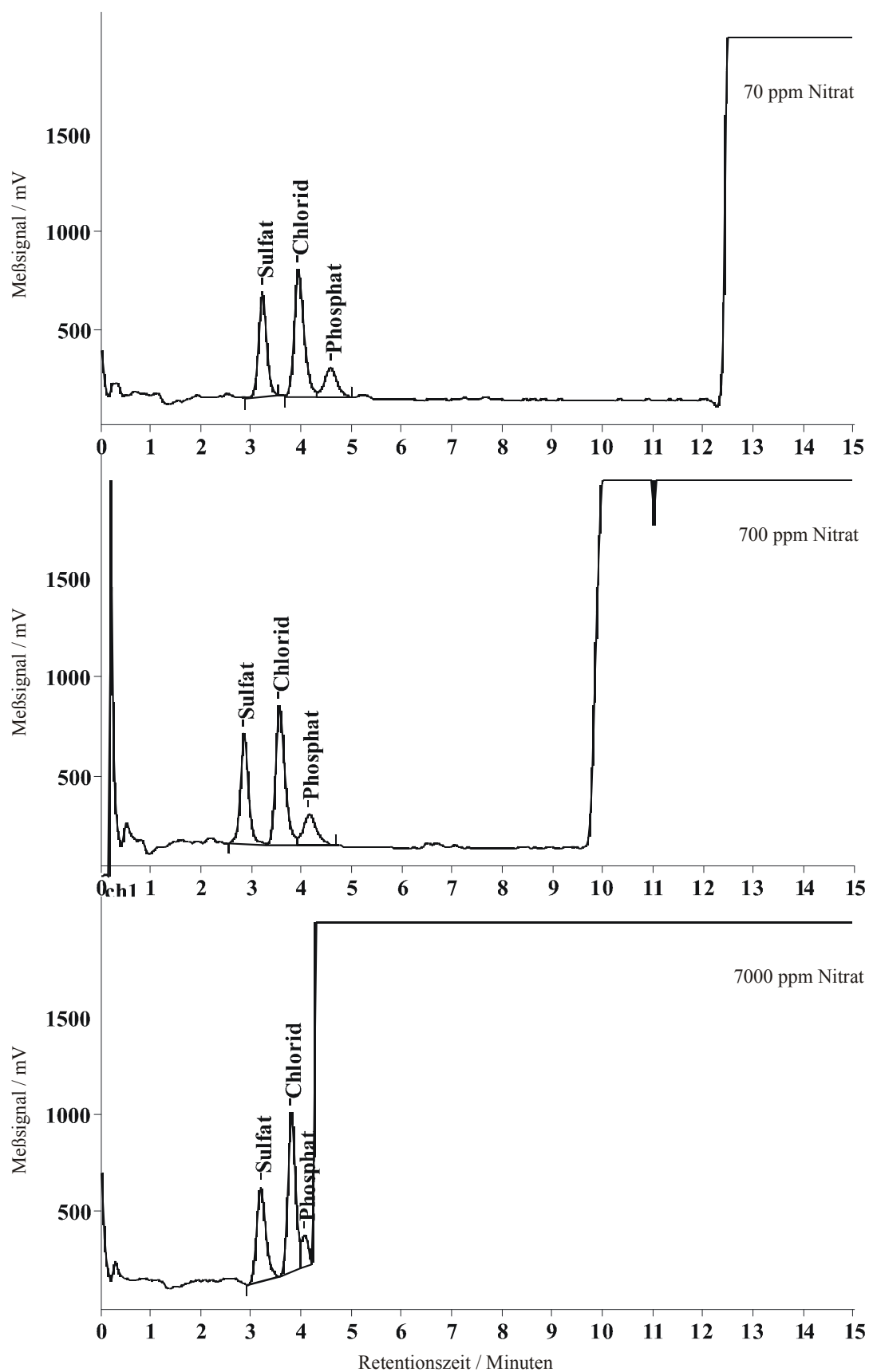
Dieser Anionenaustauscher basiert wiederum auf einem PS/DVB-Grundgerüst (P101001 SNa), das mittels Friedel-Crafts-Alkylierung mit 5-Brom-1-penten umgesetzt und mit DEMA funktionalisiert wurde. Die Kapazität des fertigen Austauschermaterials liegt bei 579  $\mu\text{Mol/g}$ . Die Trennsäule zeigt beim Einsatz als Säule 1 im „separation-step“ eine gute Trennung zwischen Chlorid, Sulfat und Phosphat auf der einen und Nitrat auf der anderen Seite. Die Retentionszeiten für die einzelnen Anionen sind in Tabelle 7-13 dargestellt.

**Tabelle 7-13.**

*Retentionszeiten in Minuten der Anionen Chlorid, Sulfat, Phosphat und Nitrat für Säule A180202A im ersten Trennsystem.*

$t_R$ Chlorid / Minuten	$t_R$ Sulfat / Minuten	$t_R$ Phosphat / Minuten	$t_R$ Nitrat / Minuten
4,36	3,66	5,55	n.b.

Dies bedeutet eine ausreichende Trennung der Analyten von der Matrix, auch wenn diese hoch konzentriert ist. Dies soll in der folgenden Abbildung 7-26 dargestellt werden. Hier sieht man drei Chromatogramme, bei denen die Nitratkonzentration (aus Salpetersäure) der Probe von 70 über 700 bis zu 7.000 ppm (von oben nach unten) ansteigt, wobei die Analytkonzentration mit jeweils 5 ppm gleich bleibt. Das Injektionsvolumen beträgt je 100  $\mu\text{L}$ .



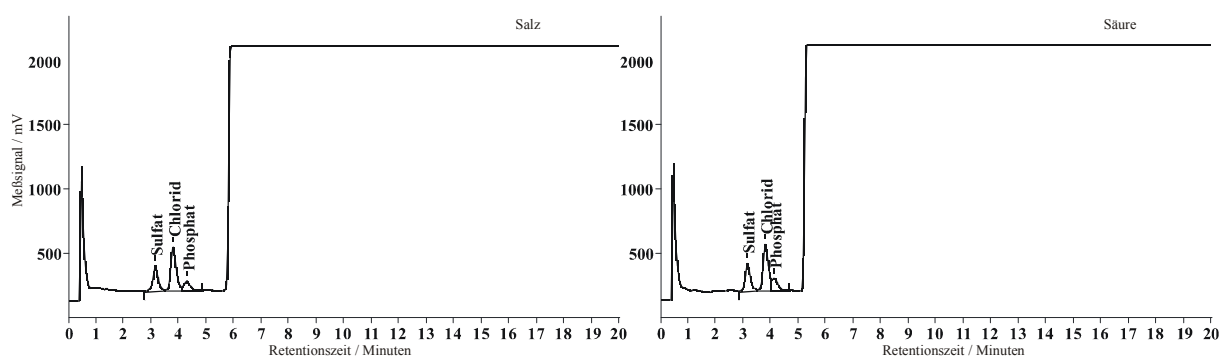
**Abbildung 7-26.**

*Einfluß der Nitratkonzentration auf die Trennung in System 1 (Nitratkonzentration steigt von unten nach oben von 70 über 700 zu 7000 ppm Nitrat; die Konzentration von Chlorid, Sulfat und Phosphat beträgt jeweils 5 ppm).*



Eine Probe mit 7.000 ppm Nitrat entspricht einer 1:100 verdünnten konzentrierten Salpetersäure (69%, w/w). Jedoch wird im obigen Chromatogramm deutlich, daß diese Konzentration leicht kritisch ist, da der Phosphatpeak langsam verschwindet. Bei den folgenden Messungen realer Proben im Kapitel 7.4.5 wurden die einzelnen Proben trotzdem 1:100 verdünnt.

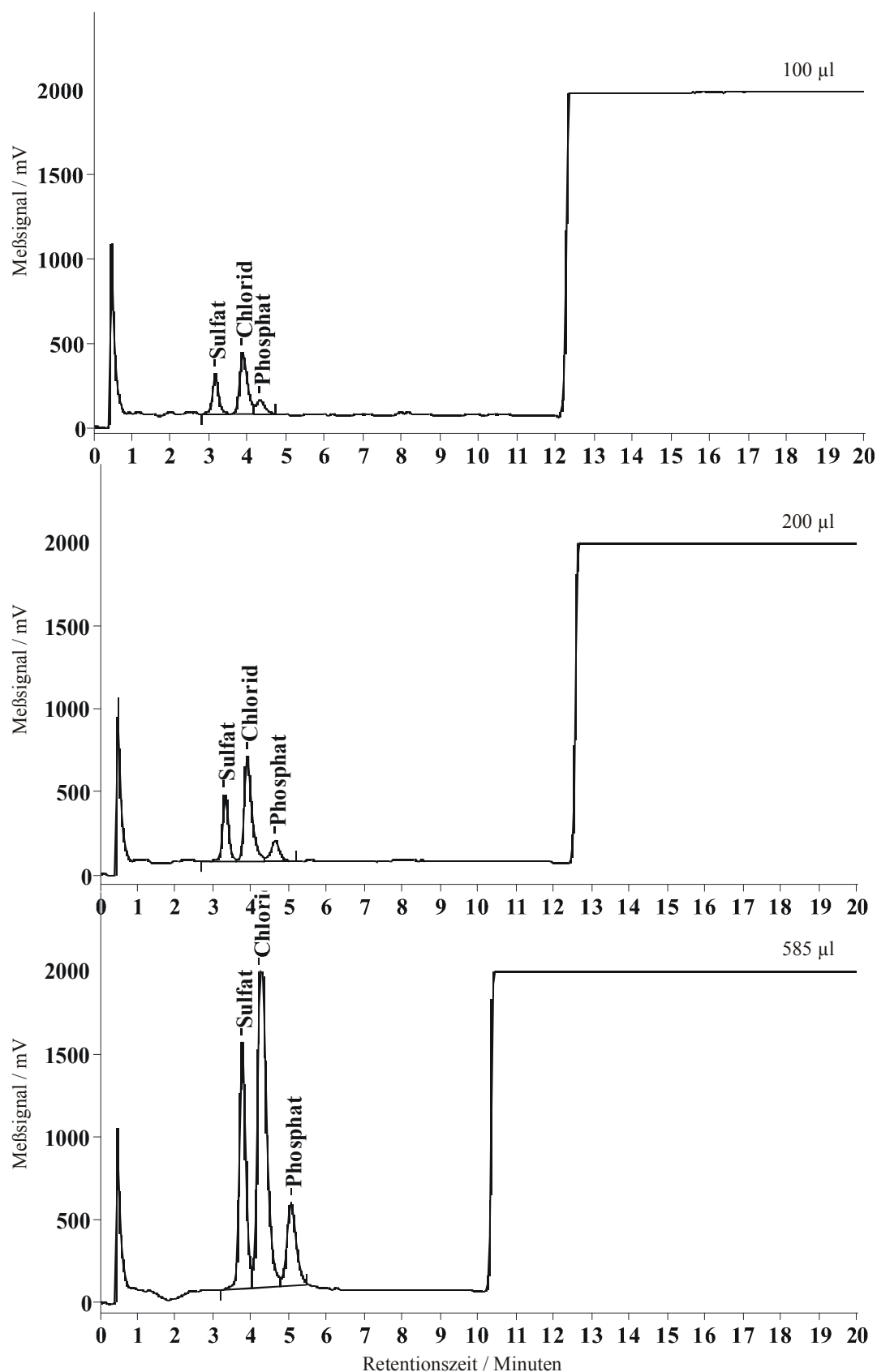
Ein weiterer wichtiger Faktor ist der Einfluß des pH-Wertes der Probe. Dazu wurden Standards, die Chlorid, Sulfat und Phosphat als Natriumsalze enthielten, einerseits mit einer Nitratmatrix aus dem entsprechenden Natriumsalz und andererseits aus suprapurer Salpetersäure versetzt. Die Abbildung 7-27 zeigt den Vergleich zweier Chromatogramme, wobei das linke Nitrat als Natriumsalz enthält und im rechten Nitrat als Säure zugegeben wurde. Die Konzentration an Nitrat beträgt bei beiden 7.000 ppm und die der Analyten liegt jeweils bei 5 ppm. Es wurde 100 µL der Probe injiziert.



**Abbildung 7-27.**

*Einfluß des pH-Wertes bei Injektion in System 1 (links eine Na-Salz-Probe mit je 5 ppm Chlorid, Sulfat und Phosphat und 7000 ppm Nitrat; rechts dieselben Konzentrationen, jedoch eine Salpetersäure-Probe).*

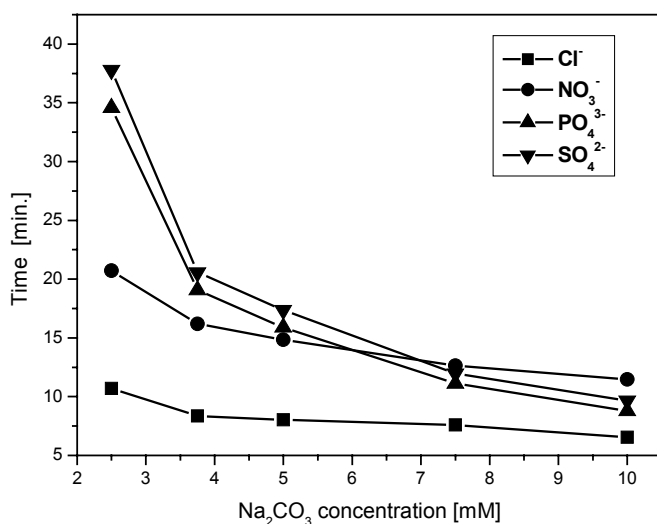
Wichtig ist auch die Festlegung des Injektionsvolumens. Dazu wurden Probenschleifen unterschiedlichen Volumens getestet. Dieses reicht von 100 bis 585 µL. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in Abbildung 7-28 dargestellt. Dabei entspricht die obere Kurve einem Volumen von 100 µL. In der mittleren Kurve sind 200 µL dargestellt und in der unteren Kurve ein Injektionsvolumen von 585 µL. Die Konzentration der drei Analyten Chlorid, Sulfat und Phosphat ist dabei in allen Fällen gleich und beträgt 5 ppm.



**Abbildung 7-28.**

Einfluß des Injektionsvolumens, das von oben nach unten vergrößert wird (oben 100 µl, in der Mitte 200 µl und unten 585 µl).

Zum Abschluß wurde die Eluentenzusammensetzung im Trennsystem 2 optimiert. Die folgende Abbildung zeigt den Einfluß der Carbonatkonzentration auf die Retentionszeiten der Anionen Chlorid, Sulfat, Phosphat und Nitrat. Sie wurde zwischen 2,5 und 10 mMol/l variiert. Die dabei im System 2 verwendete Säule war eine Metrohm ASupp5 (250 x 4 mm ID).



**Abbildung 7-29.**

*Einfluß der Carbonatkonzentration auf die Retentionszeit der Anionen in System 2.*

Nur bei geringer Carbonatkonzentration ist eine ausreichende Trennung aller Anionen gegeben. Bei höheren Konzentrationen ist die Trennung zwischen Sulfat und Phosphat für eine Quantifizierung nicht mehr ausreichend. Auch der Abstand zum Nitratpeak wird geringer und damit ist auch hier bei hoher Nitratkonzentration eine effiziente Trennung nicht mehr gegeben. Als Konsequenz aus dieser Meßreihe wurde die Carbonatkonzentration für den Eluenten in Trennsystem 2 auf 2,5 mMol/l festgelegt. Die Analysenzeit liegt jedoch mit knapp 40 Minuten viel zu hoch. Deshalb wurde bei weiteren Messungen eine 100 mm lange Trennsäule Metrohm ASupp5 verwendet. Zusätzlich wurden 0,5 mMol NaHCO<sub>3</sub> dem Eluenten zugesetzt, um Sulfat- und Phosphatpeak basisliniengetrennt zu erhalten.

#### 7.4 Vergleich verschiedener Anreicherungsäulen

Im Rahmen der Untersuchungen kamen die unterschiedlichsten Anreicherungsäulen zum Einsatz. Dabei handelte es sich sowohl um selbst hergestellte als auch verschiedene kommerzielle Säulen.

Die wichtigsten eingesetzten Anreicherungssäulen und ihre Charakteristika sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

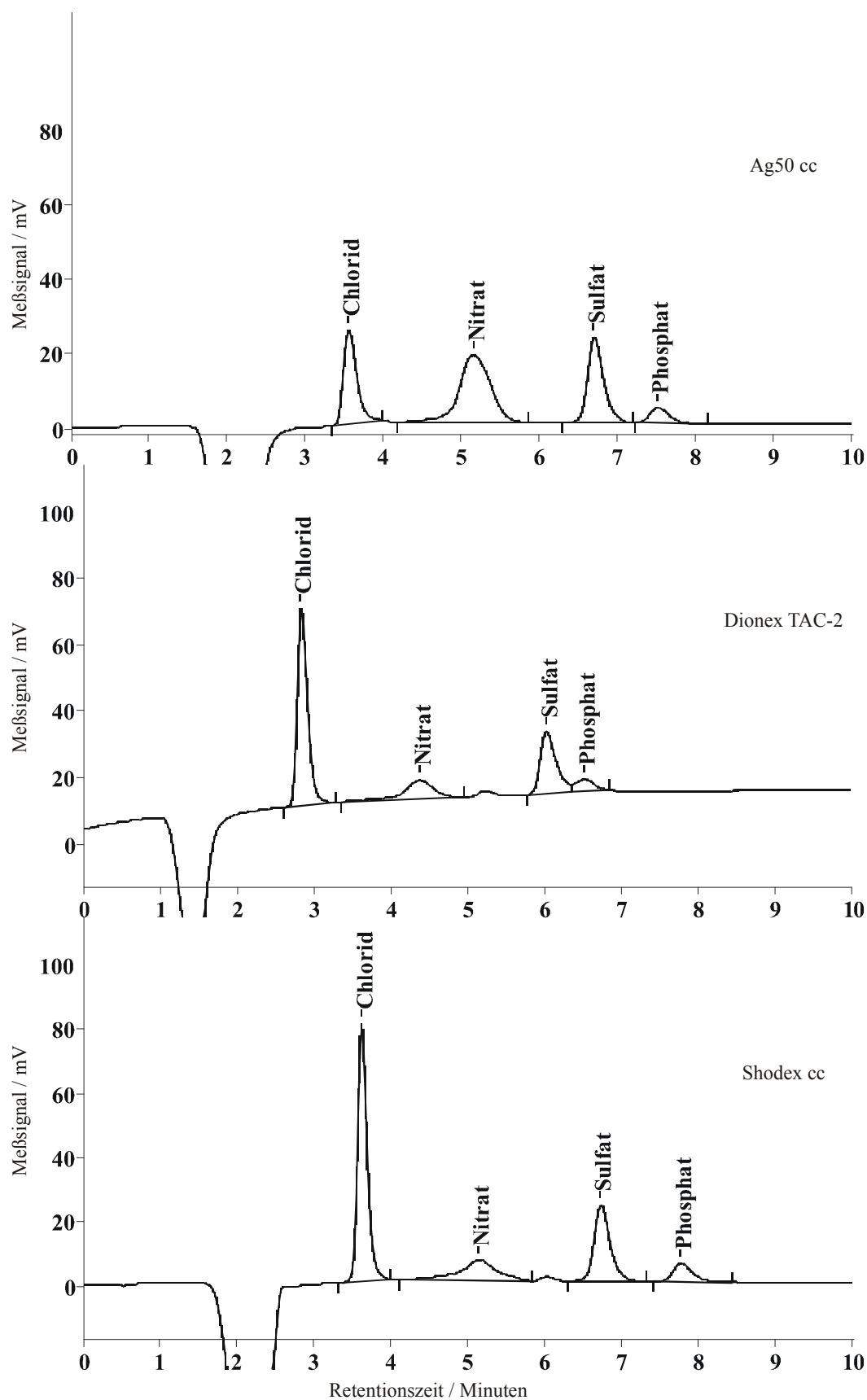
**Tabelle 7-14.**

*Charakteristika verschiedener Anreicherungssäulen.*

Anreicherungs- säule	Stationäre Phase	ID / mm	Länge / mm	Partikel- größe / $\mu\text{m}$	Kapazität / $\mu\text{Mol/column}$
Dionex TAC-2	PS/DVB agglomeriert mit einem mit quaternären Aminen funktionalisierten Latex	3	35	Unbekannt	3,4
ShodexCC	Polyvinylalkohol-Gel chemisch gebunden mit quaternären Ammoniumgruppen	4	25	5	15,8
AG50CC	PS/DVB (BioRad AG 50W-X8) elektrolytisch umhüllt mit quaternären Ammoniumfunktionen	4	25	63-150	2,8

Die im Arbeitskreis hergestellte AG50CC hat eine sehr geringe Kapazität und eignet sich deshalb nicht als Anreicherungssäule. Gleiches gilt für weitere vergleichbare in der Arbeitsgruppe hergestellte Säulen. Der Grund für die geringe Kapazität liegt vermutlich darin, daß die verwendeten kommerziellen Polymere erst im gequollenen Zustand ihre volle Kapazität entfalten. Außerdem besitzen diese kommerziellen Polymere, wie in Kapitel 4 schon dargestellt, so gut wie keine Porosität, so daß damit keine hohe Kapazität erreichbar ist. Aufgrund ihrer so geringen Kapazität ist die Selektivität für die Analyten auch entsprechend gering wie die Abbildung 7-30 zeigt. Dabei ist AG50CC die obere Kurve.

Für die getestete ShodexCC wurde Shodex SI-50 Anionenaustauscher in eine Säule gefüllt. Dieses Material hat einen Partikeldurchmesser von 5  $\mu\text{m}$ . Dadurch ist der Staudruck dieser Säule zu hoch und sie kann aus diesem Grunde nicht zum Einsatz kommen. Jedoch existiert dasselbe Material auch als 9  $\mu\text{m}$ -Teilchen, die in eine kleine Säule gefüllt keinen nennenswerten Staudruck zeigen. In Verbindung mit der sehr guten Performance wie sie das 5  $\mu\text{m}$ -Material in der folgenden Abbildung 7-30 zeigt (untere Kurve), sollte sie in Zukunft die optimale Anreicherungssäule darstellen.

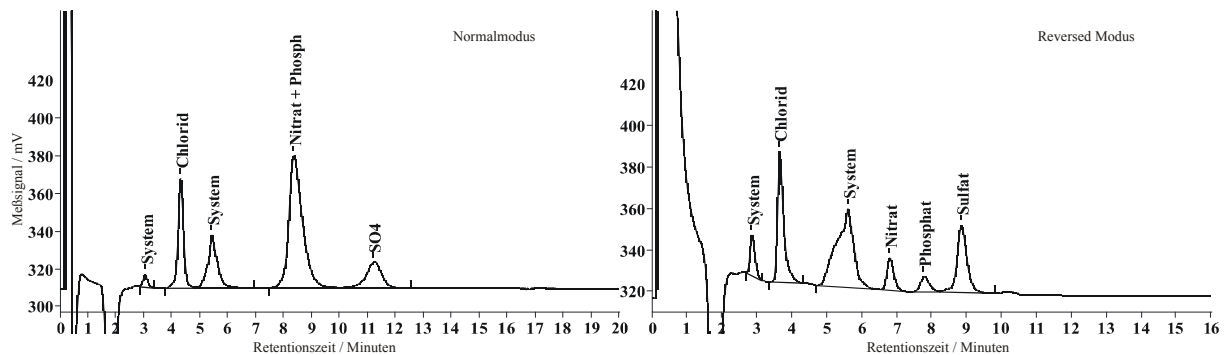


**Abbildung 7-30**

Vergleich verschiedener Anreicherungsäulen (mittlere Kurve entspricht der Dionex TAC-2, die obere Kurve entspricht der selbst hergestellten AG50CC und die untere Kurve zeigt die ShodexCC).

Als bester Kompromiß aus den getesteten Anreicherungsäulen ergibt sich die Dionex TAC-2, in der obigen Abbildung die untere Kurve. Sie wurde in den folgenden Analysen eingesetzt.

Beim Einsatz der Anreicherungsäule gibt es nun zwei Möglichkeiten. Einerseits den Normalbetrieb, was bedeutet, daß die Beladung und die Elution der Säule in der gleichen Richtung erfolgt. Andererseits ist ein Betrieb in entgegengesetzter Richtung möglich. Dabei erfolgt die Beladung der Anreicherungsäule in eine Richtung und die Elution der Analyten in die entgegengesetzte Richtung. Die entsprechenden Chromatogramme aus Trennsystem 2 sind in der folgenden Abbildung 7-31 dargestellt. Dabei zeigt die rechte Kurve das Chromatogramm beim Betrieb in entgegengesetzter Richtung und die linke den Betrieb in derselben Richtung.



**Abbildung 7-31.**

*Unterschiedlicher Betrieb der Anreicherungsäule (rechts Rreversed Modus, links Normalmodus).*

Es wird deutlich, daß nur im entgegengesetzten Modus Phosphat detektiert werden kann. Der Sulfatpeak ist in diesem Modus auch deutlich größer als im Betrieb in der gleichen Richtung. Für Chlorid ist der Unterschied nicht so offensichtlich. Als Fazit ist zu sehen, daß nur der Betrieb in unterschiedlichen Richtungen sinnvoll ist.

### 7.5 Ausgereiftes System

Als Zusammenfassung aus allen im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Untersuchungen stellt sich am Ende ein für Analysen ausgereiftes Analysensystem dar.

### 7.5.1 Verwendete Säulen

In System 1 kommt die selbst hergestellte Säule A180202A zum Einsatz. Der Eluent hier ist eine 0,1 M Natronlauge mit einer Flußrate von 1 ml/Minute. Als Regenerant wird eine 0,1 Mol/l Salpetersäure eingesetzt. Das Injektionsvolumen liegt bei 200 µl.

Die Anreicherungssäule ist eine kommerzielle Dionex Ion-Pac TAC-2 eingesetzt. Es ist jedoch auch denkbar, hier eine mit Shodex SI-90 Anionenaustauscher gefüllte Säule zu verwenden, da das ihm sehr ähnliche Material mit einer Partikelgröße von 5 µm im oben dargestellten Vergleich deutlich besser abschneidet. Mit diesem SI-90 Partikeln, die einen Partikeldurchmesser von 9 µm besitzen, sollte der Staudruck so gering sein, daß ein Einsatz möglich wird.

Als Trennsäule in System 2 zur Quantifizierung der Analyten wird eine Metrohm ASupp5 (100 x 4 mm ID) eingesetzt. Sie zeigt wie oben dargelegt die besten Trenneigenschaften. Als Eluent dient ein Carbonat/Hydrogencarbonat-Eluent (2,5 mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,5 mMol/l  $\text{NaHCO}_3$ ). Die Flußrate liegt bei 0,7 ml/Minute. Die Regenerantlösung ist eine 0,025 Mol/l Schwefelsäurelösung.

### 7.5.2 Durchführung einer Analyse

Die Analysenproben (konzentrierte Säuren) werden 100fach verdünnt. Die Schnittzeit für saure Proben liegt bei 2,9 bis 4,4 Minuten. Proben mit einer geringeren Nitratkonzentration können länger geschnitten werden (2,9 bis 5,2 Minuten). Dadurch ist ein vollständiges Sammeln des Phosphats besser gegeben und damit liegt die Wiederfindungsrate für dieses Anion höher.

Alle für die Analyse wichtigen Einstellungen werden in der unten stehenden Tabelle 7-15 aufgeführt.

**Tabelle 7-15.**

*Analysenbedingungen in Systemen 1 und 2*

<b>Trennsystem 1</b>	
Injektionsvolumen	200 µl
Trennsäule 1	DEMA
Partikelgröße	4,5 µm
Kapazität	405 µMol/Säule
Säulendimensionen	120 x 4 mm ID
Eluent	0,1 Mol/l NaOH
Flußrate	1 ml/min
Regenerant	0,1 Mol/l HNO <sub>3</sub>
Regeneranten-Flußrate	0,3 ml/min
Externes 6-Port-Ventil	
Schnittzeit für Standards	2,9-5,2 min.
Schnittzeit für Säureproben	2,9-4,4 min

<b>Trennsystem 2</b>	
Anreicherungssäule	Dionex Ion-Pac TAC-2
Säulendimensionen	35 x 3mm ID
Trennsäule 2	Metrohm ASupp 5
Kapazität	40 µMol/Säule
Säulendimensionen	100 x 4 mm ID
Eluent	2,5 mMol/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0,5mMol/l NaHCO <sub>3</sub>
Flußrate	0,7 ml/min
Regenerant	0,025 Mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Zeit für eine komplette Analyse	23 min

### 7.5.3 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen wurden aufgrund einer 7-Punkt-Kalibrierung berechnet. Hierbei handelte sich um Standards mit Chlorid, Sulfat und Phosphat mit einer Konzentration von 10 bis 1.000 ppb ohne Nitratmatrix. Das Injektionsvolumen betrug 200 µl. Sie basieren auf der Betrachtung eines 3fachen Signal-Rausch-Verhältnisses. Die Wiederfindungsrate für Chlorid liegt bei 110%, bei Sulfat bei 98% und für Phosphat bei 100%, wobei letztere bei Säureproben aufgrund der unzureichenden Peaktrennung nur noch bei 80% liegt. Die in der folgenden



Tabelle 7-16 dargestellten Nachweisgrenzen wurden bezüglich der Peakfläche berechnet. Dabei hat die Geradengleichung die Form  $A \cdot x$  und die Gerade wurde durch den Ursprung gezwungen.

**Tabelle 7-16.**

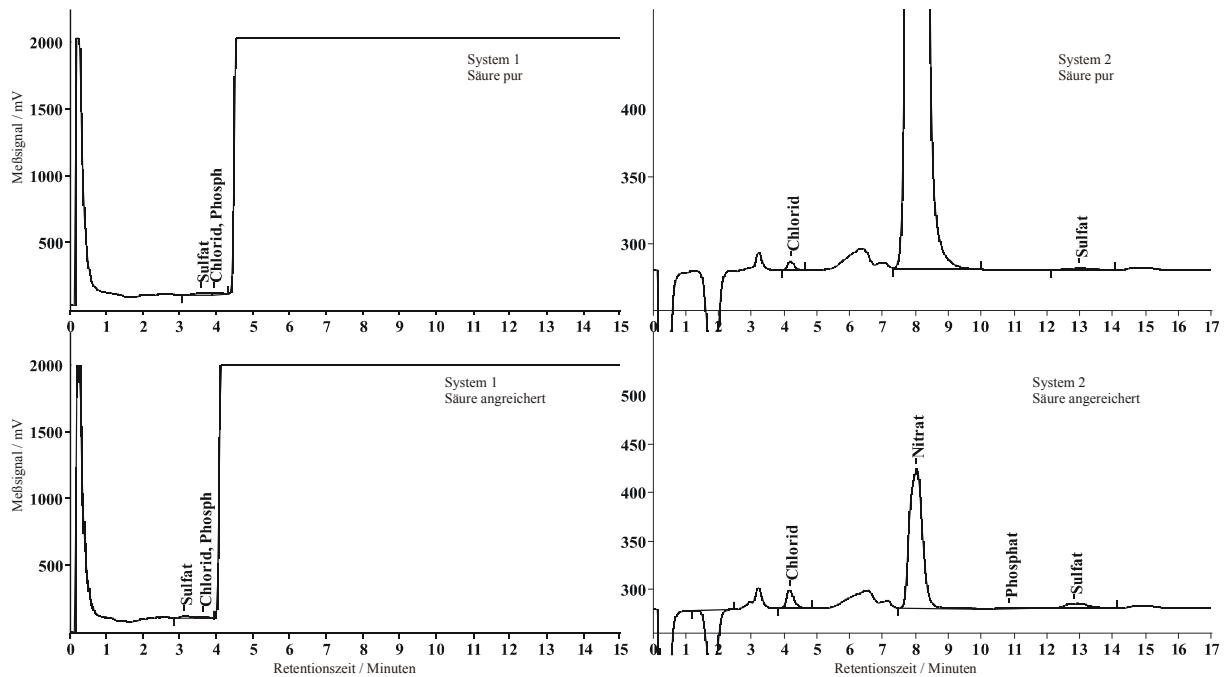
*Nachweisgrenzen der einzelnen Analyten.*

	System 1		System 2	
	Nachweisgrenze / ppb	Nachweisgrenze / ppb	A	Korrelations- faktor
Cl <sup>-</sup>	100	0.5	1406.95	0.9999
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	500	5	7656.3	0.9994
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250	2.5	1785.07	1

#### 7.5.4 Untersuchung von verschiedenen reinen Salpetersäure-Proben

Im folgenden soll nun die Leistungsfähigkeit des optimierten Systems getestet werden. Dazu wurde einerseits hochreine Salpetersäure analysiert. Dabei wurde zunächst die reine, verdünnte Probe injiziert, danach eine gespikete Probe.

Die folgende Abbildung 7-32 zeigt das Beispielchromatogramm einer 100fach verdünnten, hochreinen Salpetersäure. Dabei ist die obere Kurve eine pure verdünnte Analyse, während in der unteren Kurve die Analysenlösung mit 100 ppb Chlorid, Sulfat und Phosphat gespiked wurde. Dargestellt sind jeweils die Chromatogramme aus System 1 und 2.



**Abbildung 7-32.**

Chromatogramme aus System 1 und 2 einer Salpetersäure-Probe (unten eine mit je 100 ppb Chlorid, Sulfat und Phosphat gespickte, oben die reine Probe).

Im Chromatogramm des ersten Systems sind keine Peaks zu erkennen, jedoch wurde durch Injektion von Standardlösungen die Schnittzeit so bestimmt, daß bei diesen realen Proben sichergestellt ist, daß die Analytanionen auf die Anreicherungssäule übertragen werden.

In den Chromatogrammen aus System 2 kann man deutlich den Größenunterschied der Peaks zwischen reiner Probe und gespicketer Probe erkennen. Phosphat ist in der reinen Probe nicht nachzuweisen.

Im weiteren Verlauf der Tests wurden Proben unterschiedlich reiner Salpetersäure untersucht. Dabei handelte es sich um eine technische Salpetersäure (65%), eine Salpetersäure pro analysi (69%) und eine hochreine Säure (69%). Die Säuren wurden jeweils 100fach verdünnt und 200 µl injiziert. Die Ergebnisse dieser Analysen sind der folgenden Tabelle dargestellt. Es sind auch die Nachweisgrenzen angegeben.

**Tabelle 7-17.**

*Ergebnisse der Analysen verschiedener Salpetersäureproben.*

	Technische 65% / ppb	Pro Analysi, 69% / ppb	Hochrein, 69% / ppb	Nachweisgrenze für 69%/ ppb
Cl	6500	2200	490	100
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	< 5000	< 5000	< 5000	5000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6200	700	< 500	500

## 7.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde erst der Lösungsansatz zur Bestimmung anionischer Verunreinigungen in konzentrierter, hochreiner Salpetersäure aufgezeigt. Dann wurden in umfangreichen Meßreihen passende Anionenaustauscher für die Anforderungen gesucht. Viele selbst dargestellte Säulen kamen zum Einsatz. Es zeigte sich, daß Konzentratorsäule und Trennsäule in System 2 gut durch kommerzielle Säulen abgedeckt werden können. Die wichtigste Säule in Trennsystem 1 jedoch sollte durch eigene Anionenaustauscher repräsentiert werden. Dazu wurden Materialien, die sich in ihrem Polymergrundgerüst, ihrer Art der Funktionalisierung und ihrer funktionellen Gruppe unterschieden, eingesetzt. Es zeigte sich, daß bei den chloromethylierten Materialien Chloridblindwerte im Chromatogramm in System 2 auftauchten, deren Herkunft nicht anders erklärt werden konnte. Daraufhin wurden nur noch Anionenaustauscher aus chloridfreier Funktionalisierung zu Tests herangezogen. Diese zeigten bei ausreichender Kapazität gute Trennleistungen und einige konnten für das bestehende Trennproblem mehr oder weniger gut eingesetzt werden. Beste Ergebnisse ließen sich mit Anionenaustauscher A180202A erreichen. Unter den in Tabelle 7-14 dargestellten Bedingungen konnten so Analysen an Säureproben durchgeführt werden. Jedoch waren die Blindwerte immer noch recht groß und könnten die Meßergebnisse bei realen Proben verfälschen.

Zukünftige Verbesserungen können im Einsatz einer anderen Anreicherungssäule, wie dies in Kapitel 7.3 vorgeschlagen wird. Dies sollte aufgrund der besseren Performance dieser Säule zu einer deutlichen Senkung der Nachweisgrenzen führen.

Andererseits könnte die Säulengeometrie der Trennsäule 1 verändert werden. Sie könnte länger oder auch mit größerem Innendurchmesser ausgestattet sein. Dadurch sollte das

Injektionsvolumen weiter vergrößert werden können bzw. die Proben könnten konzentrierter aufgegeben werden.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Eigenschaften oberflächenfunktionalisierter Anionenaustauscher werden durch drei Abschnitte ihres Aufbaus besonders beeinflusst. Als erstes wirkt sich die Wahl des Grundpolymers auf den mehr oder weniger aromatischen oder hydrophileren Charakter der Teilchen aus. Durch unterschiedliche Art der Funktionalisierung wird der Spacer, der sozusagen den Abstand der funktionellen Gruppe vom Polymergrundgerüst definiert, variiert. Dieser Abstand reicht von einem C-Atom durch Chloromethylierung bis zu fünf C-Atomen bei der Friedel-Crafts-Alkylierung mit 6-Brom-1-hexen. Die funktionelle Gruppe letztendlich wird durch Wahl des Amins in der Art beeinflusst, daß ein mehr oder weniger polares Amin zum Einsatz kommt. Alle drei Parameter wurden im Rahmen dieser Arbeit variiert.

Betrachtet man die Variation der Grundpolymere, so sind keine besonderen Unterschiede zu erkennen. Bei den Anionenaustauschern auf Basis eines PS/DVB-Copolymers ist jedoch die Performance der Chromatogramme deutlich besser im Vergleich zu den methacrylathaltigen Copolymeren. Unterschiede in der Elutionsreihenfolge werden durch Variation des Eluenten erreicht.

Durch Veränderung der Art der Funktionalisierung ändert sich die Art und die Länge des Spacers, d.h. der Abstand zwischen Polymer und funktioneller Gruppe wird auf diese Art variiert. Die Reaktivität ist bei den Methoden unterschiedlich und somit im Endeffekt auch die Kapazität des fertigen Anionenaustauschers. Dieser Effekt wird noch durch die unterschiedliche Reaktivität der Amine verstärkt. Hier steigt die Reaktivität mit abnehmender Polarität des Amins, was dann zu höheren Kapazitäten führt. Mit höherer Kapazität verlängern sich auch die Retentionszeiten der einzelnen Anionen, bei den unpolaren Aminen DMEA und EDMA so extrem, das auch bei drastischer Erhöhung der Konzentration des Eluenten keine vernünftigen Chromatogramme erhalten werden. Somit ist es meist nur sinnvoll, die polaren Amine TEA und DEMA einzusetzen, da hier in akzeptabel kurzer Zeit eine effektive Trennung mit für die kommerziellen IC-Systeme verträglichen Eluenten möglich ist.

Die Beeinflussung der Elutionsreihenfolge erfolgt durch Variation des Eluenten. Zum Einsatz kamen drei Arten:

- reine Carbonat-Eluenten
- Carbonat-/Hydrogencarbonat-Eluenten
- und Natronlauge-Eluenten.

Dabei wurde den Carbonat- und Carbonat-/Hydrogencarbonat-Eluenten teilweise Perchlorsäure zugegeben. Die Änderung der Elutionsreihenfolge hängt mit der unterschiedlichen Elutionskraft der Eluenten für die verschiedenen Anionen zusammen. Sind sich Eluentanion und Analytanion ähnlich, so verkürzt sich dadurch die Retentionszeit des betreffenden Anions. Dabei definiert sich hier die Ähnlichkeit z.B. in einem ähnlichen Wert für den durch die Ladung des Anions dividierten Ionenradius oder in einer ähnlichen Hydratisierungsenthalpie. Dies wurde ausführlich in Kapitel 5 dargestellt, wo der Einfluß eines Perchlorsäure-Zusatzes zum Eluenten untersucht wurde. Die Eluentanionen Carbonat und Hydroxid warten mit relativ kleinen Werten für das Ionenradius/Ladungs-Verhältnis auf. Sie sind denen der Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat ähnlich, so daß sie diese besonders stark beeinflussen. Das Perchloratanion hingegen zeigt einen sehr großen Wert für das Ionenradius/Ladungs-Verhältnis, ebenso wie die Anionen Nitrat, Bromid, Nitrit, Bromat und Chlorid. Dies zeigt auch das experimentelle Ergebnis, besonders Nitrat und Bromid werden durch Perchlorat beeinflusst, aber auch bei Bromid, Bromat und Nitrit ist dieser Einfluß spürbar. Durch den Zusatz von Perchlorsäure zum Eluenten kann aber auch sehr deutlich die Performance der Peaks verbessert werden. Die Zahl der theoretischen Böden steigt stark an und die Asymmetrie der Peaks wird verringert. Der Einsatz eines geringen Zusatzes an Perchlorsäure zu den Carbonat- oder Carbonat-/Hydrogencarbonat-Eluenten wirkt sich also positiv auf die Meßergebnisse aus und es sollte in Erwägung gezogen werden, dies für diese Art von Anionenaustauschern für die Routine einzuführen.

Die vorliegende Arbeit sollte einen Bogen spannen zwischen der Synthese der Anionenaustauscher, dem Testen derselben und der Anwendung in der Analytik von Anionen. So umfaßte die Darstellung der Anionenaustauscher

- die Funktionalisierung der Polymersphären
- die Aminierung
- die Aufarbeitung
- das Säule-Packen.

Danach erfolgte eine Charakterisierung der Säule durch Bestimmung der Kapazität und erstes Testen mit einem Carbonat-Eluenten. Aufgrund der Ergebnisse aus diesen Schritten wurde die Eluentzusammensetzung angepaßt bzw. die Säule für spezielle Anwendungen in Betracht gezogen. Viele der aus PS/DVB-Copolymeren nach neuer Rezeptur hergestellten Anionenaustauscher, die mit einem polaren Amin, besonders TEA, umgesetzt wurden, können für die Routineanalytik anorganischer Anionen eingesetzt werden.

Die Säulen mit polarer funktioneller Gruppe (TEA oder DEMA) wurden für den Einsatz bei Lösung eines ganz speziellen Analysenproblems ausprobiert. Hier ging es um die Bestimmung anionischer Verunreinigung in hochreiner, konzentrierter Salpetersäure. Die Analytik besteht hier aus der Kopplung zweier IC-Systeme, wobei im ersten System lediglich eine Trennung zwischen Analyten und Matrix erreicht wird und erstere im zweiten System quantifiziert werden. Dazu werden an die Trennsäule in System 1 spezielle Anforderungen gestellt. Hochkapazitive und mit einem polaren Amin umgesetzte Anionenaustauscher eignen sich hier besonders gut. Deshalb wurden alle mit TEA und DEMA aminierte Materialien für diesen Einsatz getestet. Es zeigte sich, daß die mittels Chloromethylierung hergestellten Austauscher hier zu hohe Chloridblindwerte lieferten. Somit wurden im folgenden nur noch chloridfrei hergestellte Anionenaustauscher für diesen Einsatz in Betracht gezogen. Es konnten v.a. mit auf PS/DVB-Copolymeren basierenden Säulen gute Ergebnisse erzielt werden. Das Analysensystem wurde schließlich für das beste Material optimiert. Die Schnittzeiten wurden möglichst eng gewählt, die Suppressoren und ihre Regeneranten wurden angepaßt, die Konzentratorsäule wurde ausgewählt, Trennsäule und Eluent in System 2 wurden aufeinander abgestimmt. Mit dem so optimierten System wurden dann reale Säureproben gemessen. Es zeigte sich, daß dies gut möglich war. Problematisch blieben aber bis zum Schluß für die Bestimmung von 50 ppb Chlorid, Sulfat und Phosphat in 70%iger Säure die zu hohen Blindwerte. Hier liegt der Schwerpunkt zukünftiger Entwicklungsarbeit.

Als Fazit läßt sich sagen, daß die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher auf Polymerbasis geeignet sind, anorganische Anionen zu bestimmen. Dabei erhält man beste Ergebnisse bei Zusatz geringer Mengen von Perchlorsäure zum Eluenten. Mit einem das polare Amin DEMA enthaltende Material konnte die Bestimmung anionischer Verunreinigungen in hochreiner, konzentrierter Salpetersäure realisiert werden.

Zukünftige Entwicklungen sind im Bereich des eingesetzten Amins zu sehen. Hier ist eine Variation durch ungewöhnlichere Amine möglich. Die Darstellung der Anionenaustauscher ist reproduzierbar, so daß hier keine weitere Entwicklungsarbeit nötig ist. Lediglich an eine Vergrößerung des Ansatzes bzw. mögliche Vereinfachungen ist zu denken. Ausführlicher sollte das Packen der Säulen untersucht werden. Dies beinhaltet auch die Aufarbeitung der Materialien nach erfolgter Funktionalisierung und Aminierung. Denn hier bestehende Verklumpungen lösen sich auch beim Packen nicht auf und führen zu einer schlechteren Performance des fertigen Anionenaustauschers. Es sollte hier eine reproduzierbare Packung gefunden werden.



## 9 Anhang

### 9.1 Chemikalienliste

#### 9.1.1 Funktionalisierungen

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Aceton	technisch	Verschiedene
Aluminiumchlorid wasserfrei	Zur Synthese	Merck, Darmstadt
1-Brombutan	99%	Acros, Geel (Belgien)
4-Brom-buttersäure-chlorid	purum	Fluka, Buchs (Schweiz)
6-Brom-1-hexen	Pract.	Fluka, Buchs (Schweiz)
5-Brom-1-penten	Purum	Fluka, Buchs (Schweiz)
Chlorsulfonsäure	Zur Synthese	Merck, Darmstadt
1,2-Dibromethan	Zur Synthese	Merck, Darmstadt
1,2-Dichlorpropan	Puriss.	Fluka, Buchs (Schweiz)
1,4-Dioxan	technisch	Verschiedene
Formaldehyddimethylacetal	Zur Synthese	Merck, Darmstadt
Methanol	technisch	Verschiedene
Natriumhydroxid	p.A.	Merck, Darmstadt
2-Propanol	technisch	Verschiedene
Salpetersäure 65%	p.A.	Merck, Darmstadt
Salzsäure rauchend 37%	p.A.	Merck, Darmstadt
Sulfurylchlorid	Zur Synthese	Merck, Darmstadt
Tetrahydrofuran	technisch	Verschiedene
Trifluormethansulfonsäure	Zur Synthese	Merck, Darmstadt

#### 9.1.2 Aminierungen

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Acetonitril LiChrosolv (Restbestände)	Für HPLC	Merck, Darmstadt
Ethanol	technisch	Verschiedene
2-(Dimethylamino)-ethanol; DMEA	Zur Synthese	Merck, Darmstadt
N,N-Dimethylethylamin; EDMA	Zur Synthese	Merck, Darmstadt
N-Methyldiethanolamin; DEMA	Pract.	Fluka, Buchs (Schweiz)
Salpetersäure 65%	p.A.	Merck, Darmstadt
Triethanolamin; TEA	Zur Synthese	Merck, Darmstadt

### 9.1.3 Standards

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Natriumbromat	p.A.	Fluka, Buchs (Schweiz)
Natriumbromid	p.A.	Riedel de Haen, Seelze
Natriumchlorid	p.A.	Merck, Darmstadt
Natriumfluorid	p.A.	Riedel de Haen, Seelze
Di-Natriumhydrogenphosphat-12-hydrat	p.A.	Riedel de Haen, Seelze
Natriumnitrat	p.A.	Merck, Darmstadt
Natriumnitrit	p.A.	Riedel de Haen, Seelze
Natriumsulfat wasserfrei	p.A.	Merck, Darmstadt

### 9.1.4 Kapazitätsbestimmung

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Kaliumchlorid	p.A.	Roth, Karlsruhe
Salpetersäure 65%	p.A.	Merck, Darmstadt
Silbernitrat	p.A.	Merck, Darmstadt

### 9.1.5 Eluenten

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Natriumcarbonat wasserfrei	p.A.	Merck, Darmstadt
Natriumcarbonat wasserfrei	suprapur	Merck, Darmstadt
Natriumhydrogencarbonat	p.A.	Merck, Darmstadt
Natriumhydroxid	p.A.	Merck, Darmstadt
Natronlauge 30%	suprapur	Merck, Darmstadt
Perchlorsäure 70%	p.A.	Riedel de Haen, Seelze

### 9.1.6 Regeneranten

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Salpetersäure 69%	hochrein	Probe BASF, Ludwigshafen
Schwefelsäure 95-97%	p.A.	Merck, Darmstadt

### 9.1.7 Sedimentation

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Cyclohexanol	technisch	verschiedene
Ethanol	technisch	verschiedene

## 9.2 Geräteliste

### 9.2.1 Modulare IC

Gerät	Hersteller
Metrohm 762 Interface	Metrohm, Herisau (Schweiz)
Metrohm 732 IC Detector (2 Stück)	Metrohm, Herisau (Schweiz)
Metrohm 709 IC Pump (mit Edelstahl-Pumpenkopf)	Metrohm, Herisau (Schweiz)
Metrohm 709 IC Pump (mit PEEK-Pumpenkopf)	Metrohm, Herisau (Schweiz)
Metrohm 753 Suppressor Module	Metrohm, Herisau (Schweiz)
Metrohm 793 IC Sample Prep Module A	Metrohm, Herisau (Schweiz)
Metrohm 733 IC Separation Center (mit 2 Ventilen)	Metrohm, Herisau (Schweiz)
Valco 6-Port-Ventil (automatisch)	Valco, Schenkon (Schweiz)
Suppressor ASRN I	Dionex, Idstein
IBM kompatibler Computer	

### 9.2.2 Compact IC

Gerät	Hersteller
Metrohm 761 Compact IC	Metrohm, Herisau (Schweiz)
Metrohm 766 IC Sample Processor	Metrohm, Herisau (Schweiz)
IBM kompatibler Computer	

### 9.2.3 Kapazitätsbestimmung

Gerät	Hersteller
Metrohm 697 IC Pump (mit Edelstahl-Pumpenkopf)	Metrohm, Herisau (Schweiz)
Metrohm 751 GPD Titrino mit 728 Stirrer	Metrohm, Herisau (Schweiz)

#### **9.2.4 Waage**

Gerät	Hersteller
Kern 770 Analysenwaage	Kern, Balingen

#### **9.2.5 Pipetten**

Gerät	Hersteller
Eppendorf Research pro (verschiedene Volumina)	Eppendorf, Hamburg
Eppendorf Reference (verschiedene Volumina)	Eppendorf, Hamburg

#### **9.2.6 Wasseraufbereitung**

Gerät	Hersteller
Millipore Elix	Millipore, Eschborn
Millipore Gradient	Millipore, Eschborn

#### **9.2.7 Thermostat**

Gerät	Hersteller
Haake F8 C35	Haake, Karlsruhe

#### **9.2.8 Chloromethylierung automatisiert**

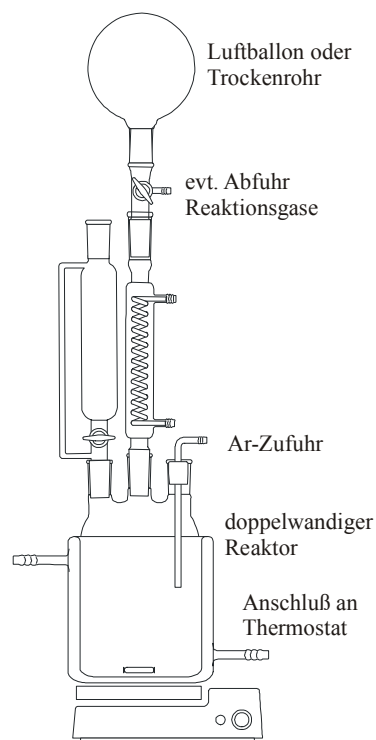
Gerät	Hersteller
Metrohm 711 Liquino	Metrohm, Herisau
Metrohm 700 Dosino (4 Stück)	Metrohm, Herisau

#### **9.2.9 Säulen-Packen**

Gerät	Hersteller
Säulenkörper aus PEEK, Dichtungen aus PTFE und Verschlüsse	Metrohm, Herisau
Packpumpe Hydraulikaggregat für HPLC LP-1078	Haskel, Wesel

### 9.3 Vorschriften für Funktionalisierungen

Funktionalisierungen wie Chloromethylierung oder alle Friedel-Crafts-Reaktionen wurden in einem 500-ml-Doppelwand-Reaktor durchgeführt. Der Aufbau ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Dabei konnte eine Thermostatisierung erfolgen. Ferner konnte ein Inertgas (Argon) durchgeleitet werden. Der Druckausgleich erfolgte über ein Trockenrohr oder auch durch einen aufgesetzten Luftballon wie in Abbildung 9-1 gezeigt ist.



**Abbildung 9-1.**  
*Schematischer Aufbau der Reaktoren für die Funktionalisierungen*

### 9.3.1 Chloromethylierung

7,5 g Polymer	in
100 ml Dimethoxymethan	aufschlämmen, Reaktor mit Ar spülen und auf 0°C abkühlen.
64 ml Sulfurylchlorid	langsam zutropfen
54,8 ml Chlorsulfonsäure	langsam zutropfen, Thermostat auf 35°C einstellen.
Reaktionszeit 24 h bei 35°C	

Zum Reaktionsabbruch wieder auf 0°C abkühlen und langsam 250 ml dest. H<sub>2</sub>O zugeben. Das entstehende Gas (HCl) dabei durch konz. NaOH leiten.

Reaktionsgemisch absaugen und mit dest. H<sub>2</sub>O, verd. NaOH, Ethanol und Aceton waschen.

### 9.3.2 Friedel-Crafts-Alkylierung mit Alkan (chloridfrei):

10 g Polymer	in
150 ml 1,2-Dibromethan	aufschlämmen, Reaktor mit Ar spülen und auf 20°C thermostatisieren.
3,5 g Aluminiumchlorid	zugeben. Thermostat auf 40°C einstellen.

Reaktionszeit 24 h bei 40°C.

Zum Reaktionsabbruch auf 5°C kühlen, 300 ml Tetrahydrofuran zugeben und Reaktionsgemisch absaugen. Mit Tetrahydrofuran, HNO<sub>3</sub> (2 Mol/l), dest. H<sub>2</sub>O, Ethanol und Aceton waschen.

Die ursprüngliche Rezeptur benutzt als Lösungsmittel 1,2-Dichlorpropan, das für die chloridfreie Synthese gegen 1,2-Dibromethan ausgetauscht wurde.

### 9.3.3 Friedel-Crafts-Alkylierung mit Alken (chloridfrei):

10 g Polymer	in
55 ml 1-Brombutan	aufschlämmen, Reaktor mit Ar spülen und auf 20°C thermostatisieren
4 ml Trifluormethansulfonsäure	zugeben.
17 ml 5-Brom-1-penten bzw.	
19 ml 6-Brom-1-hexen	im Tropftrichter mit
15 ml 1-Brombutan	mischen und zutropfen. Thermostat auf 50°C einstellen.
Reaktionszeit 48 h bei 50°C	

Zum Reaktionsabbruch auf 1°C abkühlen. Reaktionsgemisch absaugen. Mit Dioxan, Tetrahydrofuran, HNO<sub>3</sub>, dest. H<sub>2</sub>O, Isopropanol, Methanol und Aceton waschen.

Die ursprüngliche Rezeptur benutzt als Lösungsmittel 1,2-Dichlorpropan statt des nun eingesetzten 1-Brombutan.

#### 9.3.4 Friedel-Crafts-Acylierung (chloridfrei):

10 g Polymer	in
150 ml 1-Brombutan	aufschlämmen, Reaktor mit Ar spülen und auf 5°C abkühlen.
24 ml Brombuttersäurechlorid	zutropfen.
28,4 g Aluminiumchlorid	langsam zugeben.

Reaktionszeit 24 h bei 40°C

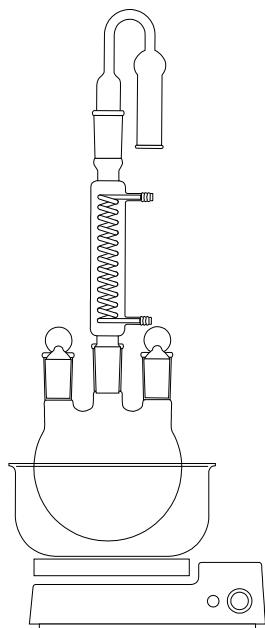
Zum Reaktionsabbruch auf 5°C abkühlen und 250 ml Tetrahydrofuran zugeben. Reaktionsgemisch absaugen. Mit HNO<sub>3</sub> (2 Mol/l), dest. H<sub>2</sub>O, Isopropanol, Methanol und Aceton waschen.

Die ursprüngliche Rezeptur benutzt als Lösungsmittel 1,2-Dichlorpropan statt des nun eingesetzten 1-Brombutan.

#### 9.3.5 Aminierung

3 g funktionalisiertes Polymer	in
30 ml Ethanol (bzw. Acetonitril bei TEA)	aufschlämmen, mit
30 ml Amin	versetzen und 24 h rückflussieren.

Zum Reaktionsabbruch überschüssiges Amin mit verd. Salpetersäure zerstören. Polymer absaugen und mit verd. Salpetersäure, dest. H<sub>2</sub>O, Ethanol und Aceton waschen.



**Abb. 9-2.**  
*Schematischer Aufbau zur Durchführung der Aminierungen.*

### 9.3.6 Tosylierung

2,5 g aminiertes Polymer mit  
5,72 g p-Toluolsulfonsäurechlorid und  
100 ml Pyridin oder 5,0 g Imidazol versetzen.

Reaktionszeit 24 h bei 100°C.

Polymer absaugen, mit verd. Säure, Ethanol und Aceton waschen. Anschließend erneut aminieren.

### 9.3.7 4-Stufen-Reaktion

#### *Stufe 1: Nitrierung*

40 ml Nitriersäure (75% konz.  $\text{HNO}_3$  und 25% konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; w/w) im Kolben auf 0°C abkühlen. 2 g Polymer zugeben und kräftig schütteln. Im Ultraschallbad bei 0°C 1 h reagieren lassen. Die Suspension in 120 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (0°C) gießen, absaugen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  waschen. Polymer in 100 ml 0,05 Mol/l NaOH im Ultraschallbad homogenisieren. Wiederum absaugen, mit  $\text{H}_2\text{O}$  waschen und trocknen.

#### *Stufe 2: Aminierung*

2 g Polymer mit 100 ml Hydrazinhydrat versetzen und 4 h bei 50°C reagieren lassen. Die Suspension absaugen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  waschen und trocknen.



*Stufe 3: Chloroethylierung bzw. Bromoethylierung*

2 g Polymer mit 75 ml 1,2-Dichlorethan (2%ige Lösung in Ethanol) bzw. mit 75 ml 1,2-Dibromethan (2%ige Lösung in Ethanol) versetzen und 4 h rückflusssieren. Danach absaugen, mit Wasser waschen und trocknen.

*Stufe 4: Aminierung*

2 g Polymer mit 75 ml Triethanolamin oder einem anderen Amin (5%ige Lösung in Ethanol) versetzen und 4 h rückflusssieren. Danach absaugen, mit H<sub>2</sub>O waschen und trocknen. Dieser Aminierungsschritt kann alternativ auch wie unter Aminierung beschrieben durchgeführt werden.

### **9.3.8 Aminierung mit Ammoniak**

2 g Polymer werden in etwas Ethanol aufgeschlämmt, mit 100 ml Ammoniaklösung (25 %) versetzt und 24 h rückflusssiert. Die Suspension wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

### **9.3.9 Automatische Chloromethylierung**

Mengen und Vorschrift siehe unter Abschnitt 9.3.1.

Die Durchführung erfolgte mit einem Metrohm 711 Liquino und vier Metrohm 700 Dosinos.

Im folgenden sollen die gerätespezifischen Einstellungen genannt werden.

#### **1. Teilschritt: Zugabe von DMM**

Im XDOS-Modus

XDOS-Parameter

XDOS-Typ: Volumen & Rate

Volumen: 50 ml

Dos.-Rate: max.

Temperaturmessung: aus

Autom. Füllen: ein

XDOS-Dosiereinheit

Verwendung: einfach

Dosierer: DOS1

Dos.einheit: standard

Port-Verwend.: standard

#### XDOS-Überwachung

Temperatur: aus

Volumen: aus

#### XDOS Vorwahl

ID-Abfrage: aus

Startverzögerung: 0

#### Reports

Temp.Autoskalier.: aus

Report: aus

## **2. Teilschritt: Sulfurylchlorid zutropfen**

im XDOS-Modus

#### XDOS-Parameter

XDOS-Typ: Volumen & Rate

Volumen: 32 ml

Dos.-Rate: max.

Temperaturmessung: aus

Autom. Füllen: ein

#### XDOS-Dosiereinheit:

Verwendung: einfach

Dosierer: DOS2

Dos.einheit: standard

Port-Verwend.: standard

#### XDOS-Ueberwachung:

Temperatur: ein

Untergrenze: -70°C

Obergrenze: 7°C

Aktion: warten

Alarm-Pins: keine

Volumen: aus

#### XDOS Vorwahl

ID-Abfrage: aus

Startverzögerung: 0

Reports

Temp.Autoskalier.: aus

Report: aus

**3. Teilschritt: CSS zutropfen**

im XDOS-Modus

XDOS Parameter

XDOS-Typ: Volumen & Rate

Volumen: 27,4 ml

Dosierate: max.

Temperaturmessung: aus

Autom. Füllen: ein

XDOS Dosiereinheit

Verwendung: einfach

Dosierer: DOS3

Dos.einheit: standard

Port-Verwend.: standard

XDOS Ueberwachung

Temperatur: ein

Untergrenze: -70°C

Obergrenze: 7°C

Aktion: warten

Alarm-Pins: keine

Volumen: aus

XDOS Vorwahl

ID-Abfrage: aus

Startverzögerung: 0

Reports

Temp.Autoskalier.: aus

Report: aus

**4. Teilschritt: dest. Wasser zutropfen**

im XDOS-Modus

XDOS Parameter

XDOS-Typ: Volumen & Rate

Volumen: 150 ml

Dosierate: max.

Temperaturmessung: aus

Autom. Füllen: ein

XDOS-Dosiereinheit

Verwendung: einfach

Dosierer: DOS4

Dos.einheit: standard

Port-Verwend.: standard

XDOS Ueberwachung

Temperatur: ein

Untergrenze: -70°C

Obergrenze: 7°C

Aktion: warten

Alarm-Pins: keine

Volumen: aus

XDOS Vorwahl

ID-Abfrage: aus

Startverzögerung: 0

Reports

Temp.Autoskalier.: aus

Report: aus

Kombination der Teilschritte in SEQ-Methode

Im SEQ-Modus

SEQ Sequenz

Methode: DMM

Pause 00:30:00

Methode: SO<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>

Pause 00:30:00

Methode: CSS

Am nächsten Morgen im XDOS-Modus Methode Wasser durchführen oder entsprechende Pause und Methode Wasser in obige SEQ Sequenz einfügen.

## **9.4 Vorschriften für die weitere Verarbeitung des Polymers**

### **9.4.1 Sedimentation**

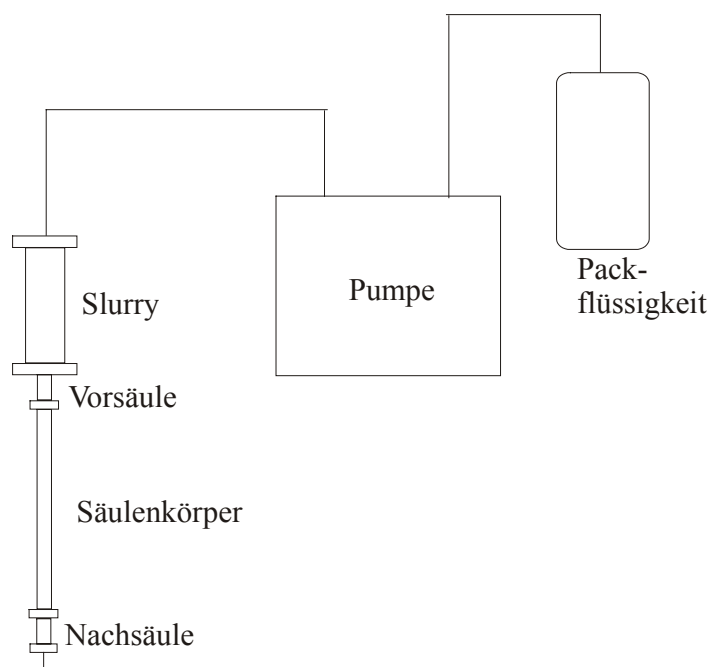
Die getrockneten Anionenaustauscher wurden in einer Mischung aus Ethanol und Cyclohexanol (3:1, v:v) aufgeschlämmt und in eigens dafür gedachten Sedimentationsrohren mehrere Tage belassen, bis sich der Großteil des Polymers abgesetzt und der Überstand noch trübe war.



**Abb. 9-3.**  
*Sedimentationsrohr*

### **9.4.2 Packen der Säulen**

1,2 g des aminierten Polymers werden in etwas Ethanol und 20 ml 3mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung suspendiert und ca. 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Der fertige Slurry wird in das Vorratsgefäß an der Packapparatur gefüllt. Anschließend wird der Aufbau verschlossen und das Material mittels 150 ml 3mMol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung mit einem Druck von etwa 350 bar in den Säulenkörper aus PEEK gedrückt. Die Säulen (Länge 120 mm; Innendurchmesser 4 mm) werden verschlossen und können nun eingesetzt werden.



**Abb. 9-4.**  
Schematischer Aufbau der verwendeten Packapparatur

### 9.4.3 Kapazitätsbestimmung

Zur Bestimmung der Kapazität der einzelnen Austauschersäulen werden diese erst mit Chloridionen beladen, das überschüssige Chlorid mit Wasser ausgespült und schließlich im letzten Schritt das gebundene Chlorid mittels Nitrat eluiert. Dazu belegt man die Säule mit 60 ml 0.1 Mol/l KCl-Lösung (1 h mit einer Flußrate von 1 ml/Min). Anschließend spült man 100 Minuten (100 ml) mit Wasser und eluiert mit 75 ml (75 Min) 0.2 Mol/l Salpetersäure die Chloridionen. Diese werden dann mit 0.05 Mol/l Silbernitratlösung titriert. Die Kapazität wird in  $\mu\text{Mol}$  pro Säule bzw. nach Auswaage des Säuleninhaltes in  $\mu\text{Mol}$  pro g Austauschermaterial angegeben.

### 9.4.4 Ansetzen der Standards für IC-Messungen

Für alle Anionen werden aus den Natriumsalzen 1000 ppm-Standards (1000  $\mu\text{g/l}$  bzw. 1000  $\mu\text{g/kg}$ ) auf der Analysenwaage eingewogen. Diese werden 1:100 (v/v) verdünnt und man erhält 10 ppm-Standards (10  $\mu\text{g/l}$ ), die einzeln oder als Mischungen injiziert werden. Für die Messungen der hochkapazitiven, unpolaren Anionenaustauscher wurden z.T. auch 100 ppm-Standards (100  $\mu\text{g/l}$ ) injiziert, die durch Verdünnung der 1000 ppm-Stammlösungen im Volumenverhältnis 1:10 erhalten wurden.

## 9.5 *Einstellungen modulare IC*

Die hier gezeigten Einstellungen gelten für alle Messungen an der modularen IC, es sei denn, im Text werden andere Daten angegeben. Lediglich die Zeiten der Programme können sich durch die Eigenschaften der untersuchten Säule bedingt leicht verändern.

### 9.5.1 System 1 (Schnittsystem)

#### **732 IC Detector**

Method Parameter: Range: 100  $\mu$ S/cm  
 Full Scale: 50  $\mu$ S/cm  
 Cell constant: 16.7/cm  
 Thermostat: 35°C  
 Offset: 0%fs  
 Damping: off

Programm:	0.10	Valve A	fill
	0.10	Valve B	fill
	1.90	Zero	on
	2.00	Valve A	inject
	6.00	Valve B	inject
	6.10	Flag	end

Links: 762 port {COM 2/1[1]}

#### **709 IC Pump**

Flow: 1.0 ml/Minute  
 Min. pressure: 0.1 MPa  
 Max. pressure: 25 MPa  
 Links: 762 port {COM 2/1[5]}

#### **753 Suppressor Module**

Programm:	0.00	Step	
	0.20	Program	end

Links: Event line {762 System ( 1 ) [1]}

Event line {762 System ( 1 ) [2]}

### ***Schnittventil***

Programm: 2.00 Pump on  
 6.00 Pump off  
 6.20 Program end

Links: Event line {762 System ( 1 )}[5]}

### ***733 IC Separation Center***

Links: 732 IC Detector

### ***System 1***

Connected data source: ch1 [762 IC Interface]

### ***Start up hardware***

Programm:	Recorder	Method	Dionex AS12A-1.mtw
	Recorder	Data	ch1
	709 IC Pump	Flow	1.000 ml/Min
	709 IC Pump	PMin	0.100 MPa
	709 IC Pump	PMax	25.000 MPa
	Schnittventil	Pump	off
	732 IC Detector	Range	100 µS/cm
	732 IC Detector	Full Scale	50 µS/cm
	732 IC Detector	TCoef	2.5%/°C
	732 IC Detector	TState	35°C
	732 IC Detector	CellConst.	16.7/cm
	732 IC Detector	Polarity	+
	732 IC Detector	Offset	0%fs
	732 IC Detector	Damping	off
	753 Suppressor Module	Pump	on



***Start up with determination***

Programm:	0.00	733 Separation Center	Start	
	0.00	753 Suppressor Module	Step	
	0.10	732 IC Detector	Valve A	fill
	0.10	732 IC Detector	Valve B	fill
	0.20	753 Suppressor Module	Program	end
	1.90	732 IC Detector	Zero	on
	2.00	732 IC Detector	Valve A	inject
	2.00	Schnittventil	Pump	on
	6.00	732 IC Detector	Valve B	inject
	6.00	Schnittventil	Pump	off
	6.10	732 IC Detector	Flag	end
	6.20	Schnittventil	Program	end

***Start up with inject***

Programm:	0.00	Recorder	Start
	0.00	709 IC Pump	Start

**9.5.2 System 2**

***732 IC Detector***

Method Parameter: Range: 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$   
Full Scale: 5.00  $\mu\text{S}/\text{cm}$   
Cell Constant: 16.1/cm  
Thermostat: 25°C  
Offset: 0%fs  
Damping: off

Programm:	1.50	Zero	on
	2.10	Flag	end

Links: 762 port {COM 2/2[1]}

### **709 IC Pump**

Flow: 0.7 ml/Minute

Min pressure: 0.1 MPa

Max pressure: 25.0 MPa

Links: 762 port {COM 2/2[5]}

### **753 Suppressor Module**

Programm: 0.00 Step

0.10 Program end

Links: Event line {762 System[ 2 ][1]}

Event line {762 System[ 2 ][2]}

### **Recorder2**

Connected data source: ch1 [762 IC Interface]

### **Start up hardware**

Programm:	Recorder	Method	Dionex AS12A.mtw
	Recorder	Data	ch1
	732 IC Detector	Range	100 µS/cm
	732 IC Detector	Full scale	5.00 µS/cm
	732 IC Detector	TCoef	2.5%/°C
	732 IC Detector	TState	25°C
	732 IC Detector	CellConst.	16.1/cm
	732 IC Detector	Polarity	+
	732 IC Detector	Offset	0%fs
	732 IC Detector	Damping	off
	753 Suppressor Module	Pump	on
	709 IC Pump	Flow	0.700 ml/Min
	709 IC Pump	PMin	0.100 MPa
	709 IC Pump	PMax	25.000 MPa
	Recorder 2	Method	Dionex AS12A.mtw
	Recorder 2	Data	ch1

***Start up with determination***

Programm: ----

***Start with inject***

Programm:	0.00	Recorder	start	
	0.00	709 IC Pump	start	
	0.00	Recorder 2	start	
	0.00	753 Suppressor Module	step	
	0.10	753 Suppressor Module	Program	end
	1.50	732 IC Detector	Zero	on
	2.10	732 IC Detector	Flag	end

## 10 Literatur

- [**Adams und Holmes, 1935**]: B.A. Adams und E.L. Holmes, J. Soc. Chem. Ind. 54 (1935) 1T
- [**Atkins, 1990**]: P.W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH Weinheim 1990
- [**Barron und Fritz, 1983**]: R.E. Barron und J.S. Fritz, Reactive Polymers 1 (1983) 215
- [**Barron und Fritz, 1984**]: R.E. Barron und J.S. Fritz, J. Chromatogr. A 284 (1984) 13
- [**Beyer und Walter, 1991**]: H. Beyer und W. Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, Hirzel Stuttgart 1991
- [**BioRad, 2003**]: Informationen auf den Internetseiten [www.biorad.de](http://www.biorad.de)
- [**Brandao et al., 1995**]: A.C.M. Brandao, W.W. Buchberger, E.C.V. Butler, P.A. Fagan und P.R. Haddad, J. Chromatogr. A 706 (1995) 271
- [**Buchberger, 2000**]: W.W. Buchberger, J. Chromatogr. A 884 (2000) 3
- [**Buchberger, 2001**]: W.W. Buchberger, Anal. Chem. 20, no. 6+7 (2001) 296
- [**Buchberger und Haddad, 1997**]: W.W. Buchberger und P.R. Haddad, J. Chromatogr. A 789 (1997) 67
- [**Buytenhuys, 1981**]: F.A. Buytenhuys, J. Chromatogr. 218 (1981) 57
- [**Camman, 2001**]: K. Camman, Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum Heidelberg 2001
- [**Cherestes und Engel, 1994**]: A. Cherestes und R. Engel, Polymer 35, no. 15 (1994) 3343
- [**Die Bibel**]: Moses, Buch Exodus 15, 23-25, Pattloch Verlag
- [**Dionex, 1999**]: Informationen auf der CD-ROM Chromatography der Firma Dionex
- [**Dionex, 2003**]: Informationen auf der Internetseite [www.dionex.com](http://www.dionex.com)
- [**Divjak, Novic und Goessler, 1999**]: B. Divjak, M. Novic und W. Goessler, J. Chromatogr. A 862 (1999) 39
- [**Douglas et al., 2002**]: D.R. Douglas, R. Saari-Nordhaus, P. Despres und J.M. Anderson Jr, J. Chromatogr. A 956 (2002) 47
- [**ethz, 2004**]: Informationen auf der Internetseite [www.cci.ethz.ch/vorlesung/de/ac1/ac1\\_node22](http://www.cci.ethz.ch/vorlesung/de/ac1/ac1_node22)
- [**Fluka, 2003**]: Informationen auf den Internetseiten [www.sigma-aldrich.de](http://www.sigma-aldrich.de)
- [**Folin und Bell, 1917**]: O. Folin und R. Bell, J. Biol. Chem. 29 (1917) 329
- [**Fritz und Gjerde, 2000**]: J.S. Fritz und D.T. Gjerde, Ion Chromatography, Wiley-VCH Weinheim 2000
- [**Füßler, 2001**]: R. Füßler, Dissertation (2001) Universität Hannover

- [Haddad und Jackson, 1990]:** P.R. Haddad und P.E. Jackson, Ion Chromatography, Elsevier Amsterdam 1990
- [Haddad, Jackson und Shaw, 2003]:** P.R. Haddad, P.E. Jackson und M.J. Shaw, J. Chromatogr. A 1000 (2003) 725
- [Hauptmann und Schwachula, 1968]:** R. Hauptmann und G. Schwachula, Z. Chem. 8, no. 6 (1968) 227
- [Hu et al., 1994]:** W. Hu, H. Tao, M. Tominaga, A. Miyazaki und H. Haraguchi, Anal. Chim. Acta 299 (1994) 249
- [Hu, Takeuchi und Haraguchi, 1993]:** W. Hu, T. Takeuchi und H. Haraguchi, Anal. Chem. 65 (1993) 2204
- [Huang et al., 1999]:** Y. Huang, S.-F. Mou und K.-N. Liu, J. Chromatogr. A 832 (1999) 141
- [Jackson und Pohl, 1997]:** P. E. Jackson und C.A. Pohl, Trends Anal. Chem. 16, no. 7 (1997) 393
- [Jackson, 2001]:** P.E. Jackson, Trends Anal. Chem. 20, no. 6+7 (2001) 320
- [Jenkins und Thakur, 1979]:** H.D.B. Jenkins und K.P. Thakur, J. Chem. Ed. 56, no. 9 (1979) 576
- [Kaiser, Rohrer und Jensen, 2001]:** E. Kaiser, J.S. Rohrer und D. Jensen, J. Chromatogr. A 920 (2001) 127
- [Kaiser, Rohrer und Watanabe, 1999]:** E. Kaiser, J.S. Rohrer und K. Watanabe, J. Chromatogr. A 850 (1999) 167
- [Killgore und Villaseñor, 1996]:** J.K. Killgore und S.R. Villaseñor, J. Chromatogr. A 739 (1996) 43
- [Kläntschi et al., 1996]:** N. Kläntschi, P. Lienemann, P. Richner und H. Vonmont, Elementanalytik, Spektrum Heidelberg 1996
- [Köhler, 1998]:** K. Köhler, Dissertation (1998) Universität Hannover
- [Kunin, 1958]:** R. Kunin, Ion Exchange Resins, Wiley New York 1958
- [Laitinen, 1973]:** H.A. Laitinen, Anal. Chem. 45 (1973) 2305
- [Laue und Plagens, 1995]:** Th. Laue und A. Plagens, Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie, Teubner Stuttgart 1995
- [Lechner, Gehrke und Nordmeier, 1993]:** M.D. Lechner, K. Gehrke und E.H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Berlin 1993
- [López-Ruiz, 2000]:** B. López-Ruiz, J. Chromatogr. A 881 (2000) 607
- [Lucy, 1996]:** C.A. Lucy, J. Chromatogr. A 739 (1996) 3
- [Lucy, 1998]:** C.A. Lucy, J. Chromatogr. A 804 (1998) 3

- [Lucy, 2003]:** C.A. Lucy, J. Chromatogr. A 1000 (2003) 711
- [Marheni, Haddad und McTaggart, 1991]:** P.R. Marheni, P.R. Haddad und A.R. McTaggart, J. Chromatogr. A 546 (1991) 221
- [Metrohm, 1996]:** Metrohm Gebrauchsanweisung 8.753.1001, Herisau (Schweiz) 1996
- [Metrohm, 2003]:** Metrohm Gebrauchsanweisung 8.828.1001, Herisau (Schweiz) 2003
- [Murrihy et al, 2001]:** J.P. Murrihy, M.C. Breadmore, A. Tan, M. AcEnery, J. Alderman, C.O'Mathuna, A.P. O'Neill, P. O'Brien, N. Avdalovic, P.R. Haddad und J.D. Glennon, J. Chromatogr. A 924 (2001) 233
- [Nair, Saari-Nordhaus und Montgomery, 1997]:** L.M. Nair, R. Saari-Nordhaus und R.M. Montgomery, J. Chromatogr. A 789 (1997) 127
- [Nesterenko, 2001]:** P.N. Nesterenko, Trends Anal. Chem. 20, no. 6+7 (2001) 311
- [Novič et al., 2001]:** M. Novič, M. Guček, J. Turšič, Y. Liu und N. Avdalovic, J. Chromatogr. A 909 (2001) 289
- [Nowak, 1999]:** M. Nowak, Dissertation (1999) Universität Hannover
- [Pastore et al., 1989]:** P. Pastore, I. Lavagnini, A. Boaretto und F. Magno, J. Chromatogr. 475 (1989) 331
- [Pearson, 1968 I]:** R.G. Pearson, J. Chem. Educ. 45, no. 9 (1968) 581
- [Pearson, 1968 II]:** R.G. Pearson, J. Chem. Educ. 45, no. 10 (1968) 643
- [Peldszus, Huck und Andrews, 1998]:** S. Peldszus, P. M. Huck und S.A. Andrews, J. Chromatogr. A 793 (1998) 198
- [Pohl, Stillian und Jackson, 1997]:** C.A. Pohl, J.R. Stillian und P.E. Jackson, J. Chromatogr. A 789 (1997) 29
- [Rengan und Engel, 1992]:** K. Rengan und R. Engel, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992, 757
- [Römpp, 1999]:** Römpp-Lexikon Chemie, 10. Auflage, Thieme Stuttgart 1999
- [Saari-Nordhaus und Anderson Jr., 1997]:** R. Saari-Nordhaus und J.M. Anderson Jr., J. Chromatogr. A 782 (1997) 75
- [Saari-Nordhaus und Anderson Jr., 2002]:** R. Saari-Nordhaus und J.M. Anderson Jr., J. Chromatogr. A 956 (2002) 15
- [Sarzanini, 2002]:** C. Sarzanini, J. Chromatogr. A 956 (2002) 3
- [Schäfer, Läubli und Dörig, 1996]:** H. Schäfer, M. Läubli und R. Dörig, Ionenchromatographie, Metrohm Monographie 50141, Herisau (Schweiz) 1996
- [Schütze, 2003]:** S. Schütze, Persönliche Mitteilung, Philipps-Universität Marburg 2003

- [Schwab und Jockers, 1927]:** G.-M. Schwab und K. Jockers, Naturwissenschaften 25 (1927) 44
- [Schwedt, 1984]:** G. Schwedt, Labor Praxis 8 (1984) 30
- [Schwedt, 1985]:** G. Schwedt, Fresenius Z. Anal. Chem. 320 (1985) 423
- [Schwedt, 1986]:** G. Schwedt, Chromatographische Trennmehoden, Thieme Stuttgart 1986
- [Schwedt, 1992]:** G. Schwedt, Taschenatlas der analytischen Chemie, Thieme Stuttgart 1992
- [Seidl et al., 1967]:** J. Seidl, J. Malinsky, K. Dusek und W. Heitz, Adv. Polym. Sci. 5 (1967) 113
- [Seubert et al., 2000]:** A. Seubert, G. Schminke, M. Nowak, W. Ahrer und W.W. Buchberger, J. Chromatogr. A 884 (2000) 191
- [Seubert, 2001]:** A. Seubert, Trends Anal. Chem. 20, no. 6+7 (2001) 274
- [Siegiej und Danielson, 1983]:** R. W. Siergiej und N.D. Danielson, J. Chromatogr. Sci. 21 (1983) 362
- [Sinha und Kumar, 2002]:** S. Sinha und A. Kumar, Sep. Sci. Techno. 37, no. 4 (2002) 895
- [Slingsby und Pohl, 1996]:** R.W. Slingsby und C.A. Pohl, J. Chromatogr. A 739 (1996) 49
- [Small, Stevens und Baumann, 1975]:** H. Small, T.S. Stevens und W.C. Baumann, Anal. Chem. 47 (1975) 1801
- [Stahlberg, 1999]:** J. Stahlberg, J. Chromatogr. A 855 (1999) 3
- [Stevens, 2002]:** T.S. Stevens, J. Chromatogr. A 956 (2002) 43
- [Stover, 2002]:** F.S. Stover, J. Chromatogr. A 956 (2002) 121
- [Sykes, 1988]:** P. Sykes, Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie, VCH Weinheim 1988
- [Thompson, 1850]:** H.S. Thompson, J. R. Agric. Soc. Engl. 11 (1850) 68
- [Tomoi, Kori und Kakiuchi, 1985]:** M. Tomoi, N. Kori und H. Kakiuchi, Reactive Polymers 3 (1985) 341
- [Ugelstad et al., 1979]:** J. Ugelstad et al., Makromol. Chem. 180 (1979) 737
- [Ugelstad et al., 1985 I]:** J. Ugelstad, P.C. Mork, I. Nordhuus, H. Mfutakamba und E. Soleimany, Makromol. Chem. Supp. 10/11 (1985) 215
- [Ugelstad et al, 1985 II]:** J. Ugeslstad, H.R. Mfutakamba und P.C. Mork, J. Polym. Sci. C 72 (1985) 224
- [Ugelstad, 1976 I]:** J. Ugelstad, Norwegisches Patent 139410 (1976) SINTEF, Trondheim (Norwegen)
- [Ugelstad, 1976 II]:** J. Ugelstad, Norwegisches Patent 141367 (1976) SINTEF, Trondheim (Norwegen)

- [Ugelstad, 1978]:** J. Ugelstad, Makromol. Chem. 179 (1978) 815
- [Vanatta, 2001]:** L.E. Vanatta, Trends Anal. Chem. 20, no. 6+7 (2001) 336
- [Vanatta, Coleman und Woodruff, 2003]:** L.E. Vanatta, D.E. Coleman und A. Woodruff, J. Chromatogr. A 997 (2003) 269
- [Villaseñor, 1991]:** S.R. Villaseñor, Anal. Chem. 63 (1991) 1362
- [Wang et al., 2002]:** K. Wang, Y. Lei. M. Eitel und S. Tan, J. Chromatogr. A 956 (2002) 109
- [Warth und Fritz, 1988]:** L.M. Warth und J.S. Fritz, J. Chromatogr. Sci. 26 (1988)
- [Warth und Fritz, 1989]:** L.M. Warth und J.S. Fritz, J. Chromatogr. A 855 (1989) 165
- [Watanabe und Sato, 1995]:** H. Watanabe und H. Sato, J. Chromatogr. A 706 (1995) 55
- [Weiß und Jensen, 2003]:** J. Weiß und D. Jensen, Anal. Bioanal. Chem. 375 (2003) 81
- [Whitehorn, 1923]:** J. Whitehorn, J. Biol. Chem. 56 (1923) 751
- [Xu und Hu, 1998]:** H. Xu und X.-Z. Hu, J. Polym. Sci. A 36 (1998) 2151



# Curriculum Vitae

## Personalien

Name	Nicole Schmidt-Pörtner
Geburtstag	21. Dezember 1970
Geburtsort	Koblenz
Familienstand	verheiratet

## Schule

1977-1981	Grundschule Girod
1981-1990	Staatliches Mons-Tabor-Gymnasium Montabaur
Abschluß	Allgemeine Hochschulreife

## Ausbildung

08/90-09/91	Beginn einer Ausbildung zur Chemielaborantin
-------------	--

## Studium

10/91-02/98	Studium der Chemie an der Universität GH Kassel
06/97-02/98	Diplomarbeit im Fachgebiet Ökologische Chemie und Ökotoxikologie Titel: Nebenkohlenstoffanalyse pflanzlicher und tierischer Öle
02/98	Abschluß: Diplom-Chemikerin

## Dissertation

10/98-11/04	Promotion in Analytischer Chemie an der Universität GH Kassel bzw. der Philipps-Universität Marburg mit dem Thema: Neue Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie – Synthese und Anwendungsmöglichkeiten
-------------	---

## Beschäftigung

10/98-04/00	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachgebiet Analytische Chemie an der Universität GH Kassel
05/00-04/03	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachgebiet Analytische Chemie an der Philipps-Universität Marburg

## **Publikationsliste**

Aus der vorliegenden Dissertation sind zwei Publikationen entstanden.

### **„Coupled ion chromatography for the determination of chloride, phosphate and sulphate in concentrated nitric acid“**

M. Biesaga, N. Schmidt, A. Seubert; J. Chromatogr. A 1026 (2004) 195

### **„Trace anion determination in concentrated nitric acid by means of two coupled ion chromatography systems“**

N. Schmidt, M. Biesaga, A. Seubert; Microchimica Acta 146 (2004) 119

# **Erklärung**

Ich versichere, daß ich meine Dissertation

## **Neue Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie – Synthese und Anwendungsmöglichkeiten**

selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinem sonstigen Prüfungszweck gedient.

Marburg, 14.10.2004

---

(Ort, Datum)

Nicole Schmidt

---

(Unterschrift)